



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

---

# ESTUDIO DE DIFERENTES BIOADSORBENTES COMO POSIBLES RETENEDORES DE FOSFATOS EN AGUAS

**Astrid Roxanna Moreno Marengo**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia

2013

# ESTUDIO DE DIFERENTES BIOADSORBENTES COMO POSIBLES RETENEDORES DE FOSFATOS EN AGUAS

**Astrid Roxanna Moreno Marengo**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ciencias- Química**

Director (a):

Prof. Carmen María Romero Isaza

Línea de Investigación:

Ambiental

Grupo de Investigación:

Termodinámica Clásica

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2013

*Nunca consideres el estudio como una obligación sino como una oportunidad para saber más.*

*Albert Einstein*



## Agradecimientos

Con mis más sinceras palabras les agradezco a todas aquellas personas que de alguna u otra forma hicieron posible la culminación de este trabajo, en especial, a la Prof. Carmen María Romero por asesorar esta investigación. Al Prof. Luis H. Blanco C. (q.e.p.d.) por las oportunidades que me brindó incluso antes de iniciar este proyecto.

A la Universidad Nacional de Colombia, en especial al Laboratorio de Investigaciones Básicas, por acogerme como integrante del grupo durante este tiempo.

A la Prof. María José Martínez Córdón, por su valiosa asesoría y por brindarme la oportunidad de desarrollar mi trabajo de grado en el Laboratorio de Química Agrícola.

Al Grupo de Sólidos Porosos y Calorimetría de la Universidad de los Andes, en especial al Dr. Juan Carlos Moreno-Piraján por los análisis de isothermas de adsorción.

A todas aquellas personas y compañeros que con sus sugerencias o críticas ayudaron a delinear mejor esta investigación.

En especial a mis padres: Ana Rosa y Guillermo, por creer en mí y apoyarme para alcanzar esta meta que, también, es de ellos.

.



## Resumen

La adsorción de iones fosfato en solución acuosa fue estudiada empleando dos tipos de bioadsorbentes identificados como borra de café (BC) y exoesqueleto de camarón (EC), evaluando el efecto del pH, tiempo de contacto, concentración inicial y dosificación de bioadsorbente en modo batch y con los parámetros obtenidos se hizo un ensayo en columna empacada. Los resultados del proceso de adsorción fueron ajustados a los modelos cinéticos y de equilibrio. Los resultados experimentales indican que ambos materiales presentan adsorción de fosfatos, sin embargo se encontró un mayor porcentaje de adsorción para el exoesqueleto de camarón (98,10%) a pH 6,0; tiempo de contacto de 12 h, concentración inicial de 10,0 mg/L y dosificación del 5% (p/v), respecto a la borra de café (95,06%) a pH 2,0; tiempo de contacto de 6 h, concentración inicial de 10,0 mg/L y dosificación del 5% (p/v). Se evidenció que los procesos se ajustan a los modelos de pseudo-segundo orden y de difusión intrapartícula ( $r^2 > 0,99$ ), también se ajustaron bien a los modelos de Langmuir y Freundlich. La caracterización del material se hizo por adsorción con nitrógeno a 77 K, espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis elemental y punto de carga cero (PCC). Los resultados obtenidos de la caracterización indican la presencia de grupos funcionales tales como hidroxilos, carboxilos y grupos nitrogenados, además de componentes inorgánicos como Ca, los cuales pueden estar involucrados en el proceso de adsorción.

**Palabras clave:** Bioadsorbentes, borra de café, exoesqueleto de camarón, adsorción de fosfatos, eutrofización.

## Abstract

The adsorption of phosphate ions in an aqueous solution were studied using two types of biosorbents identified as spent coffee grounds (BC) and shrimp shell (EC), evaluating the effect of pH, contact time, initial concentration and dosage of biosorbent in batch mode and with the parameters obtained was made a test in packed column. The adsorption results were adjusted to kinetic and equilibrium models, as well as the results of a packed column test. Experimental results indicate that both materials exhibit phosphate adsorption, however a higher rate of adsorption was found for the shrimp shell (98.10%) at pH 6.0, contact time of 12 h, initial concentration of 10.0 mg/L and dosage of 5% (w/v) with respect to the spent coffee grounds (95.06%) to pH 2.0, contact time of 6 hours, initial concentration of 10.0 mg/L and dosage of 5% (w/v). It was evident that the processes are consistent with models of pseudo-second order and intraparticle diffusion ( $r^2 > 0.99$ ); they also fitted well to the Langmuir and Freundlich models. The characterization of the material was made by nitrogen adsorption at 77 K, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), X-ray fluorescence (XRF), elemental analysis and point of zero charge (PZC). The results obtained from characterization indicate the presence of functional groups such as hydroxyl, carboxyl and nitrogen groups, and inorganic components such as Ca, which may be involved in the adsorption process.

**Keywords:** Biosorbents, spent coffee grounds, shrimp shell, phosphate sorption, eutrophication



# Contenido

	Pág.
<b>Resumen .....</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de tablas .....</b>	<b>XII</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>1. Aspectos teóricos .....</b>	<b>5</b>
1.1 Fosfatos.....	5
1.1.1 Análisis de fosfatos .....	7
1.1.2 Impacto ambiental de los fosfatos .....	8
1.1.3 Tratamientos para la remoción de fosfatos en aguas .....	10
1.2 Fenómeno de adsorción .....	11
1.2.1 Bioadsorción .....	12
1.2.2 Factores que afectan el proceso de bioadsorción .....	13
1.2.3 Bioadsorbentes .....	14
1.3 Equilibrio del proceso de bioadsorción.....	17
1.3.1 Modelo de Langmuir .....	18
1.3.2 Modelo de Freundlich.....	19
1.4 Cinética del proceso de bioadsorción .....	20
1.4.1 Modelo de pseudo-primer orden .....	20
1.4.2 Modelo de pseudo-segundo orden .....	21
1.4.3 Modelo de Elovich.....	21
1.4.4 Modelo de difusión intrapartícula.....	22
1.5 Sistema de contacto .....	22
1.5.1 Sistema discontinuo o tipo batch .....	23
1.5.2 Sistema continuo o columnas de flujo continuo .....	23
<b>2. Métodos experimentales.....</b>	<b>27</b>
2.1 Preparación de los bioadsorbentes.....	27
2.2 Caracterización de los bioadsorbentes .....	28
2.2.1 Análisis textural .....	28
2.2.2 Análisis elemental .....	28
2.2.3 Determinación del punto de carga cero .....	28
2.2.4 Espectroscopía FTIR.....	29
2.3 Curva de calibración .....	29

2.4	Ensayos de adsorción en modo discontinuo (batch).....	29
2.4.1	Estudio del efecto del pH .....	30
2.4.2	Estudio del efecto del tiempo de contacto.....	30
2.4.3	Estudio del efecto de la concentración inicial .....	30
2.4.4	Estudio del efecto de la dosificación .....	30
2.4.5	Estudio del efecto del calcio.....	30
2.5	Ensayo de adsorción en modo continuo (columna) .....	31
2.5.1	Empaquetamiento.....	31
2.5.2	Acondicionamiento .....	31
2.5.3	Determinación del caudal .....	32
2.5.4	Ensayos.....	33
<b>3.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>35</b>
3.1	Caracterización de los bioadsorbentes.....	35
3.1.1	Análisis textural.....	35
3.1.2	Análisis elemental.....	36
3.1.3	Punto de carga cero .....	38
3.1.4	Espectroscopía FTIR .....	39
3.2	Curva de calibración de fosfatos .....	43
3.3	Ensayos de adsorción en modo discontinuo.....	44
3.3.1	Efecto del pH .....	44
3.3.2	Efecto del tiempo de contacto.....	46
3.3.3	Estudio cinético de la adsorción de fosfatos .....	48
3.3.4	Efecto de la concentración inicial de fosfatos.....	53
3.3.5	Efecto de la dosificación de bioadsorbente .....	59
3.3.6	Efecto de la presencia de calcio .....	61
3.4	Ensayos de adsorción en modo continuo .....	62
3.5	Propuesta para el mecanismo de adsorción.....	64
<b>4.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>69</b>
4.1	Conclusiones.....	69
4.2	Recomendaciones.....	71
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>73</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Diagrama de distribución de especies del ortofosfato en solución acuosa en función del pH a una concentración de 100 mg/L. ....	6
<b>Figura 1-2:</b> Estructura de la (a) celulosa, (b) quitina.....	16
<b>Figura 1-3:</b> Perfil de concentración, transferencia de masa y curva de ruptura de una columna empacada. ....	24
<b>Figura 2-1:</b> Muestras procesadas para los ensayos de adsorción.....	27
<b>Figura 2-2:</b> Montaje experimental de las columnas para los ensayos de adsorción. ....	32
<b>Figura 3-1:</b> Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K.....	35
<b>Figura 3-2:</b> Determinación del punto de carga cero. ....	39
<b>Figura 3-3:</b> Espectro infrarrojo de la borra de café. ....	40
<b>Figura 3-4:</b> Espectro infrarrojo del exoesqueleto de camarón. ....	41
<b>Figura 3-5:</b> Curva de calibración de fosfatos.....	43
<b>Figura 3-6:</b> Efecto del pH en la adsorción de fosfatos. ....	44
<b>Figura 3-7:</b> Variación del pH en el ensayo de adsorción. ....	46
<b>Figura 3-8:</b> Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fosfatos sobre BC.....	47
<b>Figura 3-9:</b> Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fosfatos sobre EC.....	47
<b>Figura 3-10:</b> Ajuste experimental de los datos al modelo de pseudo-primer orden. ....	49
<b>Figura 3-11:</b> Ajuste experimental de los datos al modelo de pseudo-segundo orden. ....	50
<b>Figura 3-12:</b> Ajuste experimental de los datos al modelo de Elovich.....	51
<b>Figura 3-13:</b> Ajuste experimental de los datos al modelo de difusión intrapartícula....	52
<b>Figura 3-14:</b> Efecto de la concentración inicial en la adsorción de fosfatos.....	54
<b>Figura 3-15:</b> Capacidad de adsorción de fosfatos como función de la concentración inicial.....	55
<b>Figura 3-16:</b> Isotermas de adsorción de fosfatos .....	56
<b>Figura 3-17:</b> Ajuste experimental de los datos al modelo de Langmuir. ....	56
<b>Figura 3-18:</b> Ajuste experimental de los datos al modelo de Freundlich.....	57
<b>Figura 3-19:</b> Efecto de la dosificación en la adsorción de fosfatos sobre BC. ....	59
<b>Figura 3-20:</b> Efecto de la dosificación en la adsorción de fosfatos sobre EC. ....	60
<b>Figura 3-21:</b> Efecto del calcio en la adsorción de fosfatos. ....	61
<b>Figura 3-22:</b> Curva de ruptura para la adsorción de fosfatos en BC.....	62
<b>Figura 3-23:</b> Curva de ruptura para la adsorción de fosfatos en EC.....	63
<b>Figura 3-24:</b> Mecanismo propuesto para la adsorción de fosfatos por formación de pares iónicos con el calcio.....	67

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1-1:</b> Métodos para la determinación de fosfatos en aguas [18]. .....	7
<b>Tabla 1-2:</b> Impactos ambientales y económicos de la eutrofización [5,20]. .....	8
<b>Tabla 1-3:</b> Métodos convencionales de remoción de fosfatos en aguas residuales. ...	11
<b>Tabla 1-4:</b> Características principales de la fisisorción y quimisorción. ....	12
<b>Tabla 2-1:</b> Condiciones iniciales empleadas para los ensayos en columna. ....	33
<b>Tabla 3-1:</b> Características texturales de los bioadsorbente empleados en el estudio..	36
<b>Tabla 3-2:</b> Resultados del análisis elemental CHN de los bioadsorbentes. ....	37
<b>Tabla 3-3:</b> Análisis elemental CHN de bioadsorbentes relacionados con el estudio....	37
<b>Tabla 3-4:</b> Análisis elemental por FRX de los bioadsorbentes. ....	38
<b>Tabla 3-5:</b> Tabla de asignación de las bandas en la borra de café. ....	41
<b>Tabla 3-6:</b> Tabla de asignación de las bandas en el exoesqueleto de camarón.....	42
<b>Tabla 3-7:</b> Efecto del pH en la adsorción de fosfatos. ....	45
<b>Tabla 3-8:</b> Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fosfatos. ....	48
<b>Tabla 3-9:</b> Parámetros cinéticos para la adsorción de fosfatos .....	52
<b>Tabla 3-10:</b> Efecto de la concentración inicial en la adsorción de fosfatos. ....	54
<b>Tabla 3-11:</b> Parámetros de equilibrio para la adsorción de fosfatos .....	58
<b>Tabla 3-12:</b> Parámetros de equilibrio para la adsorción de diversos contaminantes con bioadsorbentes.....	58
<b>Tabla 3-13:</b> Efecto de la dosificación en la adsorción de fosfatos.....	60
<b>Tabla 3-14:</b> Efecto del calcio en la adsorción de fosfatos. ....	62
<b>Tabla 3-15:</b> Capacidad de adsorción de fosfatos en modo continuo .....	63

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad
$\alpha$	Velocidad de quimisorción a cobertura cero	mg/g. min
$\beta$	Cobertura o extensión de la superficie cubierta	g/mg
$\delta$	Flexión en tijera	cm <sup>-1</sup>
$\nu$	Tensión o alargamiento	cm <sup>-1</sup>
$\rho$	Flexión en el plano u oscilación	cm <sup>-1</sup>
$\tau$	Flexión fuera del plano o de torcimiento	cm <sup>-1</sup>
$\Phi_V$	Flujo volumétrico del efluente	L/h
$\omega$	Flexión fuera del plano o en abanico	cm <sup>-1</sup>

### Subíndices

Subíndice	Término
<i>a</i>	Asimétrico
<i>e</i>	Equilibrio
<i>F</i>	Freundlich
<i>L</i>	Langmuir
<i>máx</i>	Máxima
<i>o</i>	Inicial
<i>p</i>	Partícula
<i>s</i>	Simétrico
<i>t</i>	Tiempo

### Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>BC</i>	Borra de café
<i>C</i>	Constante del modelo de difusión relacionada con el espesor de capa (mg/g)
<i>C<sub>e</sub></i>	Concentración de soluto en el equilibrio (mg/L)
<i>C<sub>o</sub></i>	Concentración inicial de soluto en la solución (mg/L)
<i>C<sub>t</sub></i>	Concentración de soluto en la solución a un tiempo dado, <i>t</i> (mg/L)
<i>EC</i>	Exoesqueleto de camarón
<i>h</i>	Velocidad de adsorción inicial a $t \rightarrow 0$ (mg/g.min)

**Abreviatura Término**

$k_1$	Constante cinética de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_2$	Constante cinética de pseudo-segundo orden ( $\text{g/mg.min}$ )
$K_F$	Constante relacionada con la capacidad de adsorción ( $\text{mg/g}$ ) ( $\text{L/mg}$ ) <sup>1/n</sup>
$K_L$	Constante de Langmuir relacionada con la afinidad de sitios activos ( $\text{L/mg}$ )
$k_p$	Constante cinética del modelo de difusión intrapartícula ( $\text{mg/g.min}^{1/2}$ )
$L_o$	Diámetro promedio de poro (nm)
$M_c$	Masa de adsorbente adicionada a la columna (g)
$n$	Constante de Freundlich relacionada con la intensidad de la adsorción
$NR$	No reportado
$q_b$	Cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en la ruptura ( $\text{mg/g}$ )
$q_e$	Cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg/g}$ )
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidad máxima de adsorción para formar una monocapa ( $\text{mg/g}$ )
$q_t$	Cantidad de adsorbato adherido al adsorbente a un tiempo dado, $t$ ( $\text{mg/g}$ )
$R_L$	Factor de separación o factor de equilibrio
$S_{BET}$	Área interna del sólido ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$t_c$	Tiempo del ensayo en columna (min)
$t_{sat}$	Tiempo de saturación de la columna (min)
$t_{10\%}$	Tiempo de servicio cuando la concentración del efluente alcanza el 10% (min)
$V$	Volumen de la solución de adsorbato usada (L)
$V_1$	Tensión simétrica
$V_2$	Flexión fuera del plano
$V_3$	Tensión asimétrica
$V_4$	Flexión en el plano
$V_p$	Volumen promedio de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$W$	Masa de adsorbente adicionada (g)
$W_o$	Volumen de microporo ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$Z$	Altura de lecho (cm)







# Introducción

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza, cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre. Además, sus propiedades únicas permiten el desarrollo de vida en nuestro planeta y determinan su comportamiento químico en el ambiente. Como es sabido, los seres vivos poseen un contenido importante de agua, constituyendo más del 80% del cuerpo de la mayoría de los organismos, los cuales no podrían vivir por mucho tiempo en ausencia de dicha sustancia, dada su estrecha cercanía con los procesos metabólicos. Además de desempeñar de forma especial un importante papel en la fotosíntesis de las plantas y de servir de hábitat a una gran cantidad de organismos.

Dada la importancia del agua para la vida de todos los seres vivos y debido al aumento de las necesidades de consumo de ella por el continuo desarrollo de la sociedad, la generación de aguas residuales también se ha incrementado [1]. La contaminación del medio ambiente representa una de las problemáticas que está padeciendo el mundo entero en la actualidad. El aire, el agua, la flora y la fauna silvestre, entre otros recursos naturales, están sufriendo cambios drásticos como consecuencia de la intervención negligente e irresponsable del hombre en el planeta. Las actividades humanas pueden influir en la calidad del agua en muy diversas formas, incluyendo la descarga de aguas de desechos municipales, industriales y agrícolas a las aguas superficiales y subterráneas, adicionando a éstas contaminantes de diversa índole: sustancias químicas y biológicas, biodegradables y no biodegradables [2].

Se entiende por contaminación del agua a cualquier alteración de sus características organolépticas, físicas, químicas o biológicas, resultante de la incorporación en la misma de productos o residuos que ocasionen o puedan ocasionar molestias directas o indirectas, enfermedades e incluso la muerte de seres vivos [3,4]. Y a su vez por contaminante cualquier elemento, combinación de elementos o forma de energía que actual o potencialmente pueda producir alteración ambiental de las precedentemente descritas. La contaminación puede ser física, química o biológica [5].

La contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de actividades humanas. Normalmente, las fuentes de contaminación natural son muy dispersas y no provocan concentraciones altas de polución, excepto en algunos lugares muy concretos. En cambio, la contaminación de origen humano, se concentra en zonas determinadas y para la mayor parte de los contaminantes, es mucho más peligrosa que la natural. Puede tener consecuencias muy negativas tanto para los seres vivos y el medio ambiente, como

para la salud pública. Dependiendo del tipo de vertido y por tanto del contaminante, las consecuencias pueden ser diferentes. Una de las principales consecuencias para el medio ambiente provocada por la contaminación de las aguas es el problema de la eutrofización [1], la cual está definida como el enriquecimiento de nutrientes en las aguas superficiales, especialmente de los compuestos de nitrógeno y/o fósforo, que provoca un desarrollo acelerado de la microflora y especies vegetales superiores [3,6].

En Colombia, la eutrofización ha sido uno de los problemas ecológicos con los que se ha tenido que lidiar en los últimos años, dado que diferentes cuerpos de agua se han visto afectados por la presencia de fosfatos, provenientes de diferentes fuentes como residuos agrícolas, así como de la materia orgánica proveniente de desechos urbanos, industriales y de los detergentes de uso industrial y doméstico. El río Bogotá es uno de los más afectados, toda vez que es receptor de las aguas residuales de una de las zonas más densamente pobladas del país; estudios realizados por el IDEAM en los ríos Cauca y Magdalena señalan que en algunas zonas ya se presentan problemas de eutrofización, sumándose a estos embalses como el de Tomine y Muña y lagunas como las de Suesca, Fúquene y Tota [6].

Dado el interés que ha despertado el impacto ambiental generado por la presencia de fosfatos en cuerpos de agua, que trae consigo consecuencias tanto ecológicas como económicas que son totalmente indeseables, las investigaciones se han enfocado en reducir dicha contaminación así como en determinar las consecuencias que esta origina en cuerpos de agua o sobre la salud humana y animal. Si bien hasta ahora no han representado un problema para la salud humana, por lo menos a corto plazo, últimamente se han observado numerosas relaciones de causa-efecto entre el consumo de aguas fosfatadas y el aumento de casos de cáncer y de enfermedades neurodegenerativas [7]. Es por estas razones que la importancia que tiene la eliminación del fósforo como parte de una gestión integrada del tratamiento de aguas residuales es ahora reconocida.

Uno de los mecanismos que más ha llamado la atención a los investigadores es el de la adsorción sobre diversos materiales adsorbentes como el carbón activado, el cual ha demostrado ser un adsorbente bastante efectivo en la remoción de diversos tipos de contaminantes como colorantes [8] y metales pesados [9–11], dado su alto desarrollo de porosidad, área y química superficial.

El desarrollo de nuevos materiales adsorbentes de bajo costo, se ha enfocado principalmente en producir carbón activado a partir de los subproductos y residuos agrícolas [12–14], que se producen en grandes cantidades, son muy económicos y a su vez presentan un problema de disposición.

Los residuos sólidos orgánicos urbanos constituyen cerca del 70% del volumen total de los desechos generados, por tal motivo es primordial buscar una salida integral que contribuya al manejo adecuado, potenciando los productos finales de éstos procesos y minimizando un gran número de impactos ambientales que conlleven a la sostenibilidad

de los recursos naturales. La importancia del aprovechamiento de los residuos orgánicos empieza a adquirir una mayor dimensión por el acelerado crecimiento urbanístico y la necesidad de reutilizar materias primas desechadas [15].

Por lo tanto dada la gran disponibilidad de este tipo de residuos, se han llevado a cabo diversas investigaciones dirigidas a emplearlos como bioadsorbentes, donde se ha demostrado el gran potencial que tienen estos materiales para ser utilizados con esta finalidad. Sin embargo y debido a la tendencia de mejoramiento de los procesos de tratamiento de aguas residuales que se presenta en la actualidad, es necesario entender los mecanismos, mejorar y optimizar los procesos de remoción donde los bioadsorbentes son utilizados como materiales adsorbentes.

Esta investigación da continuidad a los estudios desarrollados por la línea de investigación “Estudio Físicoquímico de Interacciones en Solución” del Grupo de Investigación en Termodinámica Clásica de la Universidad Nacional Sede Bogotá. El objetivo principal de este estudio fue el de evaluar el potencial uso de dos tipos de adsorbentes, uno de origen agrícola, denominado borra de café y otro de origen animal, exoesqueleto de camarón, en la adsorción de iones fosfato en solución acuosa. Para ello fue necesario establecer las condiciones adecuadas para su aplicación, estudiando el efecto de variables como el pH, tiempo de contacto, concentración inicial y dosificación de bioadsorbente, mediante la realización de pruebas experimentales en tipo batch o lote y un ensayo en columna. Mediante la aplicación de modelos cinéticos y de equilibrio se obtuvieron así los parámetros para cada sistema fosfato-adsorbente.



# 1. Aspectos teóricos

Este capítulo inicia con una introducción acerca de los fosfatos y las implicaciones que tiene su presencia en ambientes acuáticos. Se mostrarán los principales tratamientos que se han utilizado para su remoción y se plantearán las nuevas tecnologías que se están aplicando. A su vez se describirán los principales modelos cinéticos y de equilibrio que se han aplicado para describir este tipo de comportamiento y finalmente se hará una introducción a los sistemas de contacto.

## 1.1 Fosfatos

El fósforo (del latín *phosphorus*, que se originó, a su vez, en el griego *phosphoros*, formada con *phos* “luz” y el sufijo *phoros* “portador”) es un elemento natural que forma un 0,01 % de la corteza terrestre, ubicándose en el 11° lugar en abundancia en relación con otros elementos.

El fósforo está ampliamente extendido en la superficie de la tierra, en los sedimentos y rocas sedimentarias, el suelo, el agua y los seres vivos, aunque al no tener una forma gaseosa bajo las condiciones que existen en la Tierra, no se encuentra en la atmósfera [7]. Las fuentes de fósforo de origen natural son los depósitos y rocas fosfóricas, encontrándose combinado con flúor, cloro e hidróxidos, principalmente en los minerales conocidos como apatitas  $\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ , las cuales desprenden fósforo en forma de ortofosfato, principalmente, mediante erosión [1].

El fósforo puede existir en aguas naturales y residuales, casi exclusivamente bajo la forma de fosfatos: ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), polifosfatos (metafosfato, tripolifosfato y pirofosfosfato), siendo el más importante de ellos el ortofosfato. Todas las demás formas se convierten a ortofosfato por calentamiento. Algunas veces, aunque con menor frecuencia y en menor concentración el fósforo puede estar presente en el agua bajo la forma de estructuras orgánicas, tales como fosfolípidos y fragmentos de cadenas peptídicas.

- Ortofosfatos  $(\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3})$
- Polifosfatos  $(\text{P-O-P})$ 
  - Pirofosfatos  $(\text{H}_n\text{P}_2\text{O}_7^{n-4})$

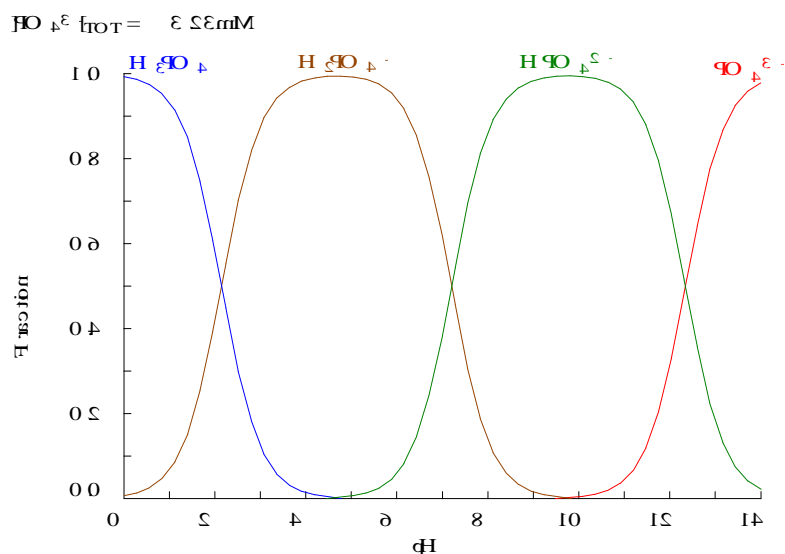
- Tripolifosfatos ( $H_nP_3O_{10}^{n-5}$ )
- Metafosfatos ( $H_nP_3O_9^{n-3}$ )
- Fosfatos orgánicos

La mayor contribución al fósforo total de las aguas residuales es por parte de los ortofosfatos, seguida de los polifosfatos y una pequeña porción de los fosfatos orgánicos, con lo que constituyen todas las formas solubles del fósforo.

Los polifosfatos pueden interpretarse como polímeros del ácido fosfórico a los cuales se les ha removido el agua. Todos los polifosfatos gradualmente se hidrolizan y dan como resultado ortofosfatos, es decir que vuelven a convertirse en los ortofosfatos de donde provienen. El enlace característico es P-O-P y puede considerarse que son formados por la condensación de dos o más grupos de ortofosfatos, razón por la cual también se les conoce como fosfatos condensados. En los pirofosfatos y tripolifosfatos las moléculas son lineales, mientras que en los metafosfatos las moléculas son cíclicas.

La forma de ortofosfato predominante depende del pH, que genera una distribución de especies debida a la disociación de los protones del ácido fosfórico, lo cual está relacionado con el valor de las constantes de ionización ácida ( $pK_a$ ) [16]. Con lo que se tienen como especies predominantes  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$  y  $HPO_4^{2-}$  a pH 2-7 con una concentración máxima de  $H_2PO_4^-$  y a pH 7-12 las especies  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  y  $PO_4^{3-}$ , con una concentración máxima de  $HPO_4^{2-}$ , como se ilustra en la Figura 1-1, la cual fue obtenida utilizando el programa MEDUSA [17].

**Figura 1-1:** Diagrama de distribución de especies del ortofosfato en solución acuosa en función del pH a una concentración de 100 mg/L.



### 1.1.1 Análisis de fosfatos

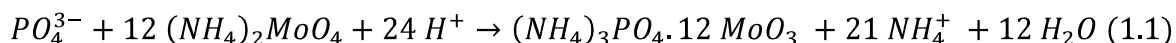
El análisis de fósforo envuelve dos pasos generales [18]:

- Conversión de la forma de fósforo de interés a ortofosfato disuelto.
- Determinación colorimétrica del ortofosfato disuelto.

El fósforo en forma de ortofosfatos se puede medir cuantitativamente por métodos gravimétricos, volumétricos o colorimétricos. Los procedimientos estándares para el agua y las aguas residuales utilizan métodos colorimétricos.

Existen tres métodos colorimétricos que se basan esencialmente en el mismo principio pero se diferencian en la naturaleza del agente añadido para la obtención del color final. El ión fosfato se combina con molibdato de amonio en condiciones ácidas para formar un complejo de fosfomolibdato. En la Tabla 1-1 se presentan las principales características de estos métodos.

El método del cloruro estannoso se basa en que los ortofosfatos en condiciones ácidas reaccionan con el molibdato de amonio para formar un complejo conocido como fosfomolibdato de amonio, el cual es reducido por el cloruro estannoso para dar un complejo azul llamado "azul de molibdeno", cuya intensidad de color es proporcional a la concentración de ortofosfatos presente [18,19].



**Tabla 1-1:** Métodos para la determinación de fosfatos en aguas [18].

Método	Cloruro estannoso	Vanadomolibdo-fosfórico	Ácido ascórbico
Intervalo de concentración (mg/L)	0,01-6,0	1,0 -20,0	0,01-6,0
Especie que absorbe	Heteropoliácido	$P(VMo_{11}O_{40})^{3-}$	Heteropoliácido
$\lambda$ (nm)	690	400-470	880
LD ( $\mu g$ P/L)	~ 3	200 <sup>(1)</sup>	~ 10
Interferencias positivas	$SiO_4^{4-}$ , $AsO_4^{3-}$ <sup>(2)</sup> , $Fe^{2+}$ <sup>(3)</sup>		$SiO_4^{4-}$ , $AsO_4^{3-}$
Interferencias negativas	$AsO_4^{3-}$ , $F^-$ , $S^{2-}$ , $S_2O_3^{2-}$ , $SCN^-$ , $MoO_4^{2-}$ <sup>(4)</sup>		$Cr^{6+}$ , $NO_2^-$

<sup>1</sup> celda 1 cm, <sup>2</sup> únicamente al ser calentado, <sup>3</sup> sólo si es > 100 mg/L dando coloración azul, <sup>4</sup> en exceso

### 1.1.2 Impacto ambiental de los fosfatos

En los últimos años, la presencia de fosfatos como contaminantes de agua ha adquirido mucha importancia debido a la escasez del recurso hídrico y al deterioro creciente que ocasiona. Una de las principales consecuencias para el medio ambiente provocada por la contaminación de las aguas con fosfatos es el problema de la *eutrofización*. Esta se define como el enriquecimiento de nutrientes en las aguas superficiales, especialmente de los compuestos de nitrógeno y/o fósforo, que provoca un desarrollo acelerado de la microflora, en especial de las algas y macrofitas, con el resultado de trastornos no deseados en el equilibrio entre organismos presentes en el ecosistema acuático y en la calidad del agua a la que afecta [3,6,20].

Debido a la fotosíntesis y por efecto de la luz, se produce en las capas superficiales (*epilimnion*) una gran cantidad de oxígeno y materia orgánica, produciendo a su vez un aumento en la turbidez, impidiendo el intercambio de oxígeno con la atmósfera y la penetración de la luz solar a todos los puntos de masa de agua. Por eso, en las capas profundas (*hipolimnion*), donde no llega la luz, predomina el consumo de oxígeno disuelto debido a la respiración de los organismos y a la mineralización de la materia orgánica producida en las capas superficiales y transportadas hacia el fondo.

Esto puede provocar grandes variaciones en el oxígeno disuelto, pasando de la sobresaturación durante el día (fotosíntesis), a la inexistencia de oxígeno disuelto durante la noche [1]. Así mismo al descomponerse estos organismos producen un gran consumo de oxígeno, presentándose condiciones anaerobias indeseables debido a la producción de gases como  $H_2S$  y  $NH_3$ , lo que conlleva a una disminución drástica en su calidad, dejando de ser aptas para la mayor parte de seres vivos y teniendo como consecuencia un ecosistema casi destruido [21].

El impacto de la eutrofización depende del tipo de agua a la que afecta y a la utilización de dicho cuerpo de agua. En la Tabla 1-2 se muestran algunos de los impactos ambientales y económicos de la eutrofización.

**Tabla 1-2:** Impactos ambientales y económicos de la eutrofización [5,20].

Uso del agua	Impacto ambiental	Impacto económico
Producción de agua potable	Contaminación de fuentes de abastecimiento Sabor y olor desagradable	Incremento en costos de tratamiento de potabilización
Recreacional y ecológica (turismo, deporte)	Alteración perjudicial o antiestética de paisajes naturales Pérdida de cuerpos de agua	Riesgo de clausura, pérdida de turismo
Agrícola e industrial	Extinción o disminución de especies animales o vegetales. Pérdida de biodiversidad	Pérdida de utilidades y clausura de negocios



Hay que tener en cuenta que los nutrientes (P/N) no influyen de igual modo en el proceso de eutrofización. En algunos ecosistemas los fosfatos representan frecuentemente, aunque no siempre, el factor limitante para el desarrollo de algas como sucede en la mayoría de aguas continentales, con una relación C:N:P de 40:7:1, mientras que en aguas marítimas lo es el nitrógeno para la mayoría de especies de plantas [7,20,22].

Cabe notar también que algunos cuerpos de agua naturalmente presentan un lento incremento en su productividad, cuyas causas pueden ser inherentes a la propia masa de agua o externas a la misma. Puede ser debido a la erosión por el viento o la lixiviación por la lluvia, que añaden nutrientes al agua, estimulando la vida vegetal y animal, lo cual puede ser visto como *eutrofización natural*. Sin embargo cambios en el ciclo global de nutrientes, asociado con el desarrollo urbano es con frecuencia referido como *eutrofización cultural* bajo una influencia antropogénica [7].

En esta última se tienen las de origen doméstico (residuos humanos 50%, detergentes o limpieza 30-70%), agrícola e industrial (ganado 10-15%, fertilizantes 1-5 %) [20]. Se estima que entre 0,48-0,6 kg/persona/año provienen de desechos orgánicos, más un aporte de 0,18 kg/persona/año procedentes de detergentes y otros productos de limpieza domésticos. Es decir, en total 0,66-0,78 kg/persona/año [1].

Los usos del agua de los cuerpos hídricos fueron reglamentados con base en su calidad físico-química y bacteriológica, a través del Decreto Número 1594 de 1984 del Ministerio de Agricultura [23]. Posteriormente, la CAR estableció los criterios y objetivos de calidad mínima que debe tener el río Bogotá, proyectado para el año 2020 mediante el Acuerdo 43 de 2006 [24], donde para el fósforo total tiene como valor más restrictivo 0,1 mg/L, aplicado a la calidad de los embalses, lagunas y humedales. Según el Decreto Número 475 de 1998 del Ministerio de Salud [3] que dicta los criterios de calidad química con implicaciones de tipo económico y acción indirecta sobre la salud, estipula valores admisibles de fosfatos de 0,2 y 0,4 mg/L, respectivamente.

La estrategia actual para combatir la eutrofización, consiste en disminuir o eliminar por lo menos uno de los nutrientes necesarios para el desarrollo de las algas. La eliminación se ha concentrado en el fósforo, debido a que cuando se produce la eutrofización el contenido de este disminuye en el medio.

La tendencia actual de eliminar los fosfatos es la de hacerlo en los vertimientos urbanos. Esto se puede conseguir mediante dos tipos de actuaciones:

- Eliminar o reducir el contenido de fosfatos en los detergentes. Con este tratamiento se reduce cerca del 40%.
- Tratar las aguas residuales, con lo que se consigue una reducción mucho más elevada que el anterior.

En Colombia, se han tomado medidas para contrarrestar los problemas asociados al uso extendido de los detergentes, promulgándose medidas legislativas a nivel regional o nacional, que tienden a limitar el contenido de fósforo en las formulaciones de detergentes. De acuerdo con el Artículo 4 de la Resolución 0451 del 5 de marzo de 2010 [6] los detergentes que se fabriquen, importen, distribuyan o comercialicen en el país, deberán cumplir con los siguientes requisitos:

- A partir de la entrada en vigencia, estos productos no podrán contener un porcentaje mayor al 8,7% de fósforo (20% de  $P_2O_5$ ).
- A partir del 1 de enero de 2015, su porcentaje no podrá ser mayor al 2,2% de fósforo (5% de  $P_2O_5$ ).

### **1.1.3 Tratamientos para la remoción de fosfatos en aguas**

En la actualidad existen una serie de procesos que son utilizados en la remoción de altas concentraciones de iones fosfato, entre los que se encuentran tratamientos químicos como precipitación con compuestos que contengan Al, Fe y Ca, tratamientos biológicos como el proceso de lodos activados y el intercambio iónico. Aunque muchos de estos tratamientos remueven fosfatos con gran eficacia, se presentan una serie de desventajas como que son inviables técnica y/o económicamente la mayoría de las veces, especialmente cuando los fosfatos están contenidos en grandes volúmenes de agua y en concentraciones relativamente bajas y en otros casos por la generación de productos secundarios con problemas de disposición. Además de que no todos garantizan que la concentración de fosfatos en el efluente tratado esté dentro de los niveles establecidos por las normas de emisión para descarga a aguas superficiales, marinas y/o subterráneas [25].

Algunas de estas técnicas son más tradicionales y utilizadas que otras. Si bien, continuamente se proponen nuevos métodos o mejoras, cada proceso presenta ventajas, desventajas y limitaciones según las condiciones locales, lo que no asegura un resultado técnico-económico-ambiental adecuado en todos los casos, como se muestra en la Tabla 1-3, donde se resumen los métodos convencionales de remoción de fosfatos en aguas residuales.

Así mismo, se ha demostrado que la adsorción es una de las técnicas más efectivas, económicas y promisorias en la remoción de iones fosfato, dado que estos pueden ser recuperados eventualmente [26]. Las nuevas investigaciones apuntan a la utilización de materiales de desecho como bioadsorbentes, como se ha comprobado en diferentes estudios realizados con metales pesados [27–30] y colorantes [31–34] en aguas residuales, promulgándose así la utilización de residuos de origen agrícola, industrial o de desechos municipales, con lo que se tendrían retenedores de bajo costo y de menor impacto ambiental.

**Tabla 1-3:** Métodos convencionales de remoción de fosfatos en aguas residuales.

Método	Ventajas	Desventajas	Ref.
Precipitación química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple (baja tecnología)</li> <li>• Fácil instalación y operación (<math>\text{Fe}</math>, <math>\text{Al}</math>, <math>\text{Ca}</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{SO}_4^{2-}</math>)</li> <li>• Alta remoción</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costo de reactivos</li> <li>• Producción elevada de lodos</li> <li>• Problemas de disposición</li> <li>• Vertimiento de <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{SO}_4^{2-}</math> en aguas receptoras</li> </ul>	[1,20,35]
Tratamiento biológico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor cantidad de biomasa por unidad de sustrato degradado</li> <li>• Remoción de N y P conjuntamente</li> <li>• P más reciclable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Condiciones operacionales más estrictas</li> <li>• Remoción variable</li> <li>• Complicado manejo de lodos (descomposición)</li> </ul>	[1,20,25,36]
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta capacidad de regeneración del material</li> <li>• Alta capacidad de remoción</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costoso</li> <li>• Capacidad limitada de adsorción (saturación)</li> </ul>	[1,25,37]
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No hay producción de lodos</li> <li>• Remoción de mayoría de contaminantes</li> <li>• Alta eficiencia (&gt; 99%)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Costo del material adsorbente</li> <li>• Dependencia con pH</li> <li>• Saturación</li> </ul>	[25,38]
Bioadsorción	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Económico</li> <li>• Regeneración del bioadsorbente</li> <li>• Potencial recuperación de P</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dependencia con pH</li> <li>• Saturación</li> </ul>	[25,39]

## 1.2 Fenómeno de adsorción

La adsorción está definida como el proceso mediante el cual las moléculas se concentran en una superficie, generalmente sólida. La adsorción puede ser resultado de interacciones de tipo van der Waals (adsorción física o fisisorción) o puede ser resultado de procesos de carácter químico (adsorción química o quimisorción). Aunque hay diferencias significativas entre los dos tipos de adsorción, hay ocasiones en que es difícil asignar una adsorción dada a un tipo único. En la Tabla 1-4 se muestran las características principales de los procesos de fisisorción y quimisorción.

**Tabla 1-4:** Características principales de la fisisorción y quimisorción.

Fisisorción	Quimisorción
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interacción débil</li> <li>• No específico, no selectivo</li> <li>• Multicapa</li> <li>• <math>-\Delta H_{ads} \sim 4-40</math> kJ/mol</li> <li>• No activado</li> <li>• Reversible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interacción más fuerte</li> <li>• Específica</li> <li>• Monocapa</li> <li>• <math>-\Delta H_{ads} \sim 40-800</math> kJ/mol</li> <li>• Activado</li> <li>• Irreversible (generalmente)</li> </ul>

Entre las características de la fisisorción se encuentran que:

- Es un proceso no específico, dado que no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente.
- Se produce en multicapas, es decir, sobre una capa fisisorbida puede adsorberse otra.
- Predomina a baja temperatura y se caracteriza por una energía de adsorción relativamente baja en comparación con la quimisorción.
- La molécula fisisorbida mantiene su identidad, dado que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada. Por lo tanto es reversible.

Entre las características de la quimisorción se encuentran que:

- Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.
- Las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos.
- Se ve favorecida por un aumento en la temperatura.
- Implica la ruptura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica, por lo tanto es irreversible la mayoría de veces.

### 1.2.1 Bioadsorción

El término bioadsorción, se ha empleado para describir el fenómeno de captación pasiva de sustancias contaminantes, basado en la propiedad que ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas poseen para enlazar y acumular diversos tipos de contaminantes por mecanismos como interacciones electrostáticas, complejación, intercambio iónico, etc

[40,41]. Algunos tipos de bioadsorbentes son de amplio espectro, es decir, que no son selectivos para un tipo de contaminante en particular, mientras que otros pueden ser específicos para ciertos tipos de contaminantes.

La bioadsorción es un proceso que ha sido estudiado por muchos investigadores, demostrando ser una técnica alternativa a los métodos convencionales para el tratamiento de diferentes efluentes industriales contaminados con metales pesados y colorantes. Es por esto que se ha intensificado la utilización de materiales de origen biológico, tales como: algas, hongos, bacterias, restos de mariscos, restos agrícolas, etc., los cuales se encuentran en gran abundancia y son fácilmente transformables a bioadsorbentes. Una de las ventajas del uso de biomateriales como adsorbentes es que son abundantes en la naturaleza y están disponibles a un muy bajo costo [33].

La complejidad que presentan las estructuras de los bioadsorbentes implica que existen diferentes maneras en que los contaminantes son capturados. Los mecanismos de bioadsorción son variados y dependen de la interacción adsorbato/adsorbente y de las condiciones del sistema, por lo tanto se hace prácticamente imposible clasificar un mecanismo de adsorción por el tipo de bioadsorbente [42].

### 1.2.2 Factores que afectan el proceso de bioadsorción

Existen diversos factores que afectan el proceso de bioadsorción, dado que este depende de la naturaleza de la sustancia a eliminar, de las características del adsorbente y de las condiciones experimentales, las cuales son determinantes en la mayor o menor afinidad del adsorbato por el adsorbente. A continuación se describen los principales factores que afectan el proceso de adsorción.

- **Grupos funcionales superficiales:** Suelen ser los responsables por los sitios de adsorción en un sólido. Son función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del adsorbato y el pH de la solución.
- **Efecto del pH:** Es uno de los principales factores que afectan la capacidad de adsorción en solución acuosa, influyendo en la carga superficial del adsorbente y en la forma en la que se encuentran las especies a adsorber.
- **Superficie y estructura de los poros:** La capacidad de adsorción del adsorbente sólido es generalmente proporcional a la superficie específica. Sin embargo, si se trata de un adsorbente menos poroso, el cual posea grupos funcionales superficiales, las interacciones pueden dejar de ser de tipo físico, entrando a dominar otros mecanismos como el intercambio iónico [43] o la complejación [44].
- **Tamaño de las partículas:** Para un sólido muy poroso se espera que el tamaño de partícula sea independiente de la capacidad de retención, dado que la mayoría de su

superficie se encuentra en su estructura porosa interna. Sin embargo, en algunos casos la capacidad de adsorción aumenta al reducir el tamaño de partículas, aumentando así mismo el área de contacto y la accesibilidad de las moléculas pequeñas.

- **Naturaleza del adsorbato:** La retención se ve influenciada por la solubilidad, el peso molecular y el tamaño de las partículas del soluto. En el proceso de adsorción debe existir mayor afinidad por el adsorbente ya que se requiere de cierta atracción entre él y el soluto, además de una repulsión frente al solvente.
- **Efecto de la temperatura:** El efecto de la temperatura sobre la bioadsorción depende de la termodinámica del proceso, generalmente cuando el calor de adsorción es negativo la reacción es exotérmica y se favorece el proceso a bajas temperaturas.
- **Tiempo de equilibrio:** El tiempo de equilibrio es aquel a partir del cual se satura el bioadsorbente. Se ha determinado que el mecanismo de retención ocurre inicialmente con la migración del adsorbato desde la solución a la superficie del adsorbente, seguido por un proceso de difusión para finalizar en la fijación en el sitio activo.

### 1.2.3 Bioadsorbentes

Se ha sugerido que para las aplicaciones de bioadsorción, el material utilizado como bioadsorbente debe cumplir los siguientes requisitos:

- disponible en abundancia y como tipo de residuo
- fácil de obtener y procesar
- económico

Muchos investigadores han indagado diversos tipos de materiales de origen biológico y han propuesto bacterias, hongos, algas, restos de vegetales y residuos de crustáceos como excelentes bioadsorbentes. Estos materiales tienen la ventaja que se producen en grandes cantidades, son económicos y pueden tener capacidades como adsorbentes debido a la presencia de grupos químicos activos en sus estructuras [40,45].

Johansson [46] hizo una revisión de los diferentes sustratos reportados en literatura, que han sido empleados como adsorbentes de fosfatos. Indica que estos pueden ser divididos en tres categorías: materiales naturales, subproductos industriales y productos de origen antropogénico. Los materiales naturales incluyen minerales y rocas, suelos y sedimentos marinos. Dentro de estos se tienen dolomita [47], suelos latéricos [48,49] y sedimentos marinos [50].

Los subproductos industriales incluyen subproductos de la industria del acero, de la industria minera y de plantas de energía, encontrándose estudios con escoria del alto horno [51], ceniza volante [52,53] y barro rojo [54], entre otros [55–57]. Y finalmente los fabricados para tal fin, clasificados como agregados de peso ligero, los cuales son producidos por el calentamiento de arcillas a temperaturas mayores a 1000°C [58]. En esta revisión también indica que la composición química de los sustratos afecta la capacidad de adsorción y que su importancia radica en los contenidos de Ca, Al y/o Fe.

Sin embargo los nuevos estudios se han enfocado en la utilización de diversos materiales principalmente de origen orgánico como el aserrín [59]. Particularmente para materiales similares, se ha señalado que la capacidad de bioadsorción se debe a la potencial cantidad de compuestos orgánicos capaces de interactuar con los contaminantes, entre los cuales destacan: taninos, polisacáridos, glicoproteínas, compuestos heterocíclicos, flavonoides etc., de los cuales los grupos funcionales amino, hidroxilo, carboxilato y sulfhidrilo [60,61], han sido asociados con la adsorción de diversos contaminantes.

De la misma forma se han reportado algunas investigaciones para la remoción de metales pesados y colorantes empleando como bioadsorbentes residuos de café [62–66] o residuos quitinosos [67–69]. Estos estudios indican el potencial que poseen estos residuos para ser empleados como bioadsorbentes. Por lo anterior y dada la poca información relacionada con este estudio, estos dos tipos de materiales se proponen como posibles adsorbentes de fosfatos en agua. A continuación se presentan algunas de sus características.

#### ▪ ***Residuos de café y quitina***

El café es el segundo producto más comercializado en el mundo, se calcula una producción de alrededor de 7 millones de toneladas anuales, lo que su vez genera una gran cantidad de subproductos y residuos desde el procesamiento de la fruta hasta el producto final. Dependiendo del método de procesamiento, es decir, húmedo o seco, se generan residuos como cascarilla de pulpa, piel plateada y borra o cuncho [70]. Estos residuos son los principales subproductos de la industria del café, donde solamente el 9,5% del peso del fruto fresco se utiliza en la preparación de la bebida, mientras que el 90,5% queda en forma de residuo [71].

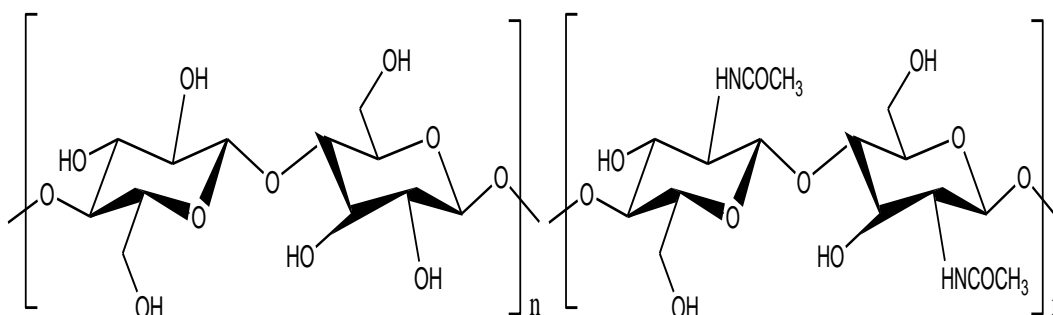
Casi el 50% del café producido en el mundo se procesa para la preparación de café soluble. En promedio, de 1 tonelada de café verde se generan alrededor de 650 kg de borra y alrededor de 2 kg de borra húmeda son obtenidos por cada kg de café soluble producido [70].

La composición química de residuos agrícolas naturales varía en función del tipo y origen de la biomasa. Usualmente, está dada por un 12-88% de celulosa, 7-66% de

hemicelulosa, un 0-54% de lignina y hasta un 5% de pectina y agua [72]. La borra de café contiene un  $8,6 \pm 1,8\%$  de celulosa;  $36,7 \pm 5,0\%$  de hemicelulosa;  $0,05 \pm 0,05\%$  de lignina y el resto en compuestos como proteínas, azúcares, polifenoles, ácido clorogénico, taninos, cafeína y pectina [70].

La celulosa está constituida por largas cadenas poliméricas de peso molecular variable, con fórmula empírica  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , formada por la unión de moléculas de  $\beta$ -glucopiranosas mediante enlaces  $\beta$ -1,4-O-glucosídico [73], como se muestra en la Figura 1-2a. Las hemicelulosas son polímeros ramificados que presentan un grupo carbonilo terminal libre o potencialmente libre y varios grupos hidroxilos en cada una de las unidades de monosacáridos de la cadena base así como en las ramificaciones. La lignina está formada por una unidad de base que comprende un anillo aromático y una cadena lateral de tres carbonos, la lignina presenta una estructura amorfa de gran peso molecular y amplia gama de enlaces que la convierten en un polímero muy heterogéneo [74].

**Figura 1-2:** Estructura de la (a) celulosa, (b) quitina



Colombia es un país productor de camarones y langostinos, surge tanto el mercado interno como el externo. En el año 2003, la industria camaronera en Colombia produjo cerca de 16.379 toneladas [75]. A pesar de las múltiples utilidades que tiene la quitina, uno de los componentes de este tipo de residuo y el quitosano derivado de esta, se ha encontrado que este material tiene muy poca o nula utilización en Colombia, país que cuenta con empresas dedicadas a la explotación de la especie de camarón *Litopenaeus vannamei* [76]. Esta actividad genera gran cantidad de desechos altamente perecederos que tienen un riesgo ambiental alto y los cuales podrían ser aprovechados.

Dentro de los componentes mayoritarios de este tipo de residuos se tienen la quitina asociada con proteínas (14-35%), lípidos, pigmentos (30-40%) y depósitos de calcio (30- 50%) [77]. La quitina es el segundo polisacárido más abundante después de la celulosa, está compuesto por unidades de 2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosas (N-acetil-D-glucosamina), unidas por enlaces  $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4) [78]. Es considerada a su vez como un derivado de la celulosa, dado que estructuralmente es idéntica a esta con grupos acetamido ( $-NHCOOCH_3$ ) en las posiciones C-2 [79], su estructura se muestra en la Figura 1-2b.



### 1.3 Equilibrio del proceso de bioadsorción

Es importante notar que la bioadsorción es un proceso muy complejo, dado que no todos los sitios de adsorción son idénticos y a medida que esta procede, la fuerza motriz de la adsorción se verá reducida, lo que implica que existe la interferencia entre cada sitio de unión durante la adsorción. Además las resistencias debido a restricciones de espacio (factores geométricos), la afinidad del adsorbato y el adsorbente, la transferencia de masa externa e interna del adsorbato soluble de la solución acuosa al bioadsorbente, también podrían limitar la capacidad de adsorción [80].

Para cuantificar la capacidad de adsorción del sólido adsorbente respecto al adsorbato en solución, generalmente se mide la diferencia de concentraciones del adsorbato en la solución antes de entrar en contacto con el sólido y después de haberse alcanzado el equilibrio. Este procedimiento se lleva a cabo a una temperatura constante o en un rango estrecho de temperaturas, sobre el cual se considera que la variación es despreciable.

La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente,  $q_e$ , como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio,  $C_e$ , a una temperatura fija, lo que se conoce como isoterma de adsorción [81].

El equilibrio del proceso es analizado usando modelos empíricos. La cuantificación de la cantidad de adsorbato adherida al adsorbente es determinada usando la siguiente relación [32,82]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{W} \quad (1.3)$$

$q_e$  cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio (mg/g)

$C_o$  concentración inicial de soluto en la solución (mg/L)

$C_e$  concentración de soluto en el equilibrio (mg/L)

$V$  volumen de la solución de adsorbato usada (L)

$W$  masa de adsorbente adicionada (g)

El porcentaje de adsorción es determinado con la siguiente relación:

$$\% ads = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (1.4)$$

Se han desarrollado varios modelos para describir estas relaciones. Algunos de ellos se basan solamente en la forma gráfica de la adsorción y la desorción; mientras que otros

son puramente empíricos e intentan correlacionar los datos experimentales en ecuaciones simples con dos o tres parámetros como máximo. Entre los modelos o ecuaciones más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich.

### 1.3.1 Modelo de Langmuir

Langmuir (1918) examinó teóricamente la adsorción de gases en superficies sólidas y consideró la adsorción como un fenómeno químico [80]. Este modelo tiene como base las siguientes aproximaciones respecto al adsorbato y al adsorbente:

Aproximaciones respecto al adsorbato:

- Las moléculas son adsorbidas en sitios definidos en la superficie del adsorbente.
- Las moléculas adsorbidas no interactúan con moléculas vecinas.
- La energía de adsorción es independiente del cubrimiento.
- Se presenta un equilibrio dinámico.

Aproximaciones respecto al adsorbente:

- La superficie es energéticamente homogénea, es decir, todos los sitios de adsorción son equivalentes energéticamente.
- La superficie tiene un número finito de sitios de adsorción.
- Cada sitio puede acomodar solamente a una molécula (monocapa).

Este modelo se representa matemáticamente como:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (1.5)$$

$q_e$  cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio (mg/g)

$q_{m\acute{a}x}$  capacidad máxima de adsorción para la formación de una monocapa (mg/g)

$K_L$  constante de Langmuir relacionada con la afinidad de sitios activos (L/mg)

$C_e$  concentración de soluto en el equilibrio (mg/L)

El parámetro  $q_{m\acute{a}x}$  es particularmente útil en la evaluación del rendimiento de adsorción, especialmente en los casos en que el adsorbente no llega a su plena saturación, dado que permite la comparación indirecta entre diferentes adsorbentes.

Linealizando la anterior ecuación, pueden obtenerse las constantes específicas de la isoterma, despejando el intercepto y la pendiente:

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \right) + \left( \frac{1}{K_L * q_{m\acute{a}x}} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.6)$$

Otro parámetro característico de esta isoterma es el parámetro adimensional  $R_L$ , llamado factor de separación o factor de equilibrio [83].

$$R_L = (1 + K_L C_o)^{-1} \quad (1.7)$$

$C_o$  concentración inicial de soluto en la solución (mg/L)

Este parámetro indica el comportamiento de la isoterma siguiendo las siguientes características: desfavorable ( $R_L > 1$ ), lineal ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) o irreversible ( $R_L = 0$ ).

### 1.3.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich, es una expresión de origen empírico que inicialmente se consideraba para un mecanismo de adsorción análogo al asumido para Langmuir. Sin embargo, se ha encontrado que en mecanismos más complejos de adsorción con adsorbentes heterogéneos, esta isoterma se ajusta mejor a mecanismos de adsorción de tipo físico [81]. Este modelo asume las siguientes hipótesis [74]:

- Supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto.
- Supone que no hay quimisorción y no hay interacción entre las moléculas.

Matemáticamente este modelo se describe como una relación exponencial:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.8)$$

$K_F$  constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>  
 $n$  constante de Freundlich relacionada con la intensidad de la adsorción

De la pendiente y el intercepto de la ecuación linealizada, puede calcularse el valor de las constantes.

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (1.9)$$

La magnitud de  $n$  es un indicativo de la favorabilidad y capacidad del sistema adsorbato/adsorbente, donde  $n > 1$  representa condiciones favorables de adsorción. En la mayoría de casos un valor entre  $1 < n < 10$ , muestra una adsorción favorable [84].

## 1.4 Cinética del proceso de bioadsorción

El estudio cinético del proceso de bioadsorción permite determinar la velocidad a la que los contaminantes son retirados de la fase acuosa. Se han propuesto varios modelos empíricos para describir el mecanismo de bioadsorción. En general estos modelos son clasificados en dos grupos: modelos cinéticos, como los de pseudo primer y segundo orden y el de Elovich y los modelos difusionales, como el de difusión intrapartícula.

En los modelos difusionales se considera que la velocidad global de adsorción de un compuesto sobre un material poroso ocurre mediante un mecanismo de las siguientes etapas consecutivas [2,74,82]:

- Transferencia externa de materia a partir de la solución hasta las proximidades de la superficie externa del sólido bioadsorbente.
- Transporte a través de la película fija o capa superficial del líquido en el exterior del bioadsorbente (difusión de película).
- Difusión intrapartícula del adsorbato al interior de los poros del bioadsorbente. La difusión de poro puede llevarse a cabo de dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro (difusión de poro) y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial).
- Adsorción del adsorbato en los centros activos del bioadsorbente.

Generalmente los pasos 1 y 4 ocurren rápidamente, por lo tanto los pasos que controlan la velocidad pueden ser los pasos 2 y 3.

En los modelos cinéticos, a diferencia de los modelos difusionales, se considera que la velocidad global de adsorción no es controlada por ninguna de las etapas de transporte de masa, sin embargo se supone que la etapa controlante es la velocidad de adsorción en la superficie.

### 1.4.1 Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo también conocido como de Lagergren puede haber sido el primero que se desarrolló para describir sistemas líquido-sólido. Consiste en una ecuación de pseudo-primer orden, basada en una reacción superficial y está representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1.10)$$

$k_1$  constante cinética de Lagergren o de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ )

$q_e$  cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio (mg/g)

$q_t$  cantidad de adsorbato adherido al adsorbente a un tiempo dado,  $t$  (mg/g)

Integrando la expresión entre las condiciones de frontera:  $t = 0, q_t = 0$  y  $t = t, q_t = q_t$ ; se tiene:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.11)$$

De la pendiente y el intercepto de la gráfica  $\ln (q_e - q_t)$  vs  $t$  se pueden determinar los valores de los parámetros.

### 1.4.2 Modelo de pseudo-segundo orden

En este se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de adsorción en el equilibrio cuyo mecanismo de remoción es la quimisorción como paso dominante en el sistema. Está representado por la relación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.12)$$

$k_2$  constante cinética de pseudo-segundo orden (g/mg.min)

$q_e$  cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio (mg/g)

$q_t$  cantidad de adsorbato adherido al adsorbente a un tiempo dado,  $t$  (mg/g)

Para las mismas condiciones de frontera, se tiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.13)$$

De la pendiente y el intercepto de la gráfica  $t/q_t$  vs  $t$  se pueden determinar los valores de los parámetros.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (1.14)$$

La constante  $k_2$  puede ser empleada para determinar la velocidad de adsorción inicial  $h$ , cuando  $t \rightarrow 0$  [85].

### 1.4.3 Modelo de Elovich

Existe otra ecuación alternativa para describir la cinética de adsorción que también incorpora una constante de tiempo, desarrollada para los procesos de adsorción heterogénea de gases en sólidos. Recientemente se ha aplicado este modelo

exitosamente en procesos de adsorción de contaminantes en solución acuosa [86]. La ecuación está descrita por la siguiente relación:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \quad (1.15)$$

$\alpha$  velocidad de quimisorción a cobertura cero (mg/g.min)

$\beta$  extensión de la superficie cubierta y constante de desorción (g/mg)

En el caso que  $\alpha\beta t \gg 1$  y aplicando las condiciones de frontera del modelo de pseudo-primer orden se tiene:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.16)$$

De la pendiente y el intercepto de la gráfica  $q_t$  vs  $\ln t$  se pueden determinar los valores de los parámetros.

#### 1.4.4 Modelo de difusión intrapartícula

Dado que los modelos anteriores no presentan un mecanismo definitivo, se ha utilizado este modelo, el cual hace referencia a la teoría propuesta por Weber y Morris (1962), que indica que si el paso limitante es la difusión intrapartícula, una gráfica del soluto adsorbido contra la raíz cuadrada del tiempo de contacto debe producir una línea recta que pasa por el origen ( $C = 0$ ) [42]. Sin embargo diversos estudios han mostrado que la curva presenta multilinealidad, lo cual indica que dos o más pasos ocurren.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (1.17)$$

$k_p$  constante de velocidad de difusión intrapartícula (g/g.min<sup>1/2</sup>)

$C$  constante referida al espesor de la capa límite (mg/g)

De la pendiente y el intercepto de la gráfica de  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  se pueden determinar los valores de los parámetros.

### 1.5 Sistema de contacto

Determinar cuál de los pasos consecutivos mencionados anteriormente es el paso limitante en la adsorción y cual de los procesos de difusión es el que controla la velocidad

global del proceso, depende en gran parte de la forma en que se ponen en contacto el adsorbente con la solución acuosa. Para reactores tipo batch o lote, los cuales se ven afectados por la velocidad de agitación, la difusión de poro es frecuentemente el paso limitante y para sistemas de flujo continuo, los cuales dependen del caudal del agua a tratar, la difusión de película puede ser el paso determinante para flujos normales [83].

Para estudiar la adsorción de un compuesto químico en una disolución, se pueden utilizar dos técnicas de laboratorio: experimentos en batch (sistema discontinuo) o experimentos con columnas (sistema continuo).

### **1.5.1 Sistema discontinuo o tipo batch**

Los ensayos en batch consisten en pruebas donde se colocan en un recipiente el material adsorbente junto a la solución con los iones a remover, se agita en forma continua y uniforme por un tiempo determinado y finalmente se determina la concentración final en la solución. En la mayoría de los trabajos de investigación se trabaja en batch debido a la rapidez del proceso a la hora de sacar resultados y poder trabajar a escala muy reducida en cuanto al uso tanto del adsorbente como del adsorbato.

Los resultados que se obtienen de estos ensayos permiten la construcción de las isothermas de adsorción para cada uno de los diferentes materiales estudiados y la determinación del modelo que mejor ajusta estas isothermas [87], proporcionando una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de adsorbatos específicos, así como la capacidad máxima de adsorción.

### **1.5.2 Sistema continuo o columnas de flujo continuo**

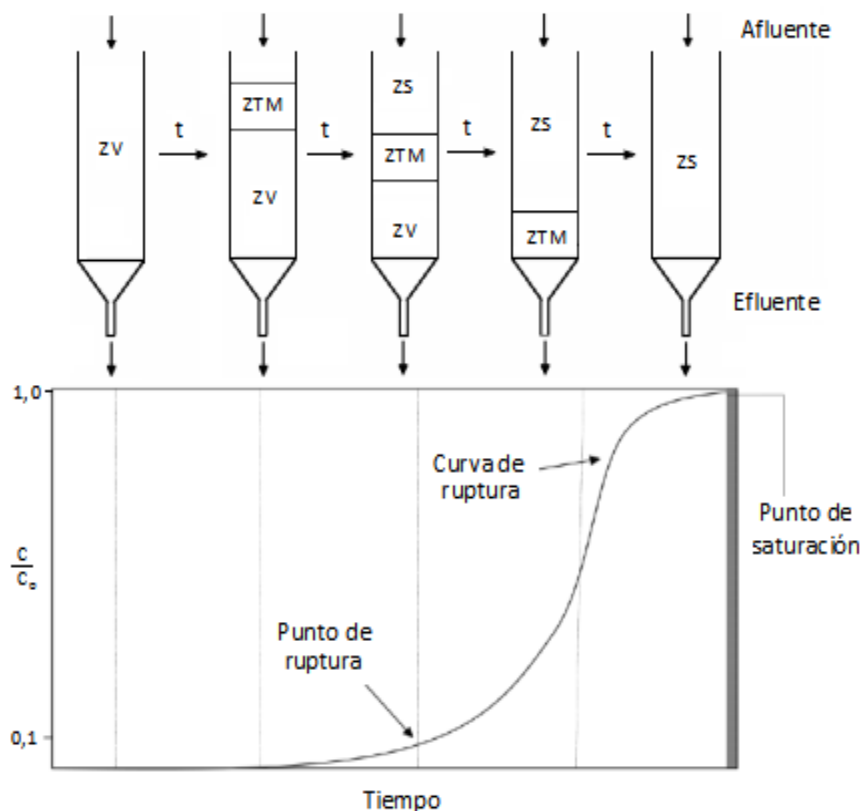
Los estudios de adsorción en columna a diferencia de los experimentos en batch, no funcionan bajo condiciones de equilibrio debido a que una capa determinada de adsorbente se encuentra en contacto continuo con solución “fresca” de adsorbato; consecuentemente, la concentración de la solución en contacto con el sólido es relativamente constante y alta, lo cual da como resultado una capacidad máxima de adsorción del sólido según lo previsto por las isothermas [2]. Las columnas de flujo continuo presentan algunas ventajas respecto a los reactores tipo lote, dado que las velocidades de adsorción dependen de la concentración del soluto en la solución a tratar [74].

En la Figura 1-3 se muestra el esquema de una columna empacada con un material adsorbente en contacto con un líquido que contiene un soluto de concentración conocida. Inicialmente, antes que el adsorbente entre en contacto con la solución se tiene la denominada zona virgen (ZV), una vez que se deja fluir la solución se observa que la

parte inferior del adsorbente remueve rápidamente el soluto, así que el fluido que sale de la columna está prácticamente libre de adsorbato. Como el volumen de líquido que atraviesa la columna aumenta, la zona de transferencia de masa (ZTM) comienza a moverse por la columna y la concentración del adsorbato aumenta con el tiempo, esto se denomina punto de ruptura. Cuando la zona de transferencia de masa sale de la columna, el lecho está completamente saturado (ZS) y la concentración de salida es la misma de entrada [88]. La curva que resulta de graficar la relación de concentraciones en función del tiempo se conoce como curva de ruptura y en la mayoría de los procesos de adsorción muestra una típica forma sigmoide, aunque con cierto grado de variación de la pendiente y la posición del punto de ruptura [2].

En este estudio, el criterio de punto o tiempo de ruptura se adopta como el lapso que transcurre cuando la concentración del efluente llega al 10% de la concentración inicial, es decir,  $C/C_0=0,1$ .

**Figura 1-3:** Perfil de concentración, transferencia de masa y curva de ruptura de una columna empacada.



Tomado y adaptado de las referencias [29,88]



La cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en el punto de ruptura,  $q_b$  puede obtenerse a partir de la siguiente ecuación [88]:

$$q_b = \frac{\Phi_v t_{10\%} C_o}{W} \quad (1.18)$$

$q_b$  cantidad de soluto adsorbido en la ruptura (mg/g)

$\Phi_v$  flujo volumétrico del efluente (L/h)

$C_o$  concentración de adsorbato en el afluente (mg/L)

$t_{10\%}$  tiempo de servicio cuando la concentración del efluente alcanza el 10% de  $C_o$  (h)

$W$  masa de adsorbente (g)



## 2. Métodos experimentales

### 2.1 Preparación de los bioadsorbentes

Las muestras de borra de café (BC) fueron obtenidas en la cafetería del Laboratorio de Investigaciones Básicas (LIB), de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, con un tiempo de almacenamiento no mayor a 5 días. Los residuos de exoesqueleto de camarón (EC) fueron obtenidos en la central de mercado de Paloquemao, donde son dispuestos como residuo del procesamiento de los mismos.

Los exoesqueletos frescos se lavaron con abundante agua corriente y se limpiaron de restos de carne y materias extrañas de forma manual. La borra de café fue lavada sucesivamente con agua caliente con el fin de eliminar impurezas y materia orgánica soluble. Ambas muestras se secaron a 60°C durante dos horas.

Para reducir el tamaño, los materiales fueron sometidos a la operación de molienda en un molino de bolas. La clasificación se realizó mediante una serie de tamices, correspondiente a mallas N° 60 y 45, según Norma ASTM. Las mayores fracciones correspondieron a tamaños de partícula  $< 0,250$  mm para EC y  $< 0,355$  mm para BC. Estos fueron los respectivos tamaños empleados para todos los ensayos, como se muestra en la Figura 2-1.

**Figura 2-1:** Muestras procesadas para los ensayos de adsorción (a) borra de café, (b) exoesqueleto de camarón.



## **2.2 Caracterización de los bioadsorbentes**

### **2.2.1 Análisis textural**

Para la determinación del área superficial de cada material, se empleó la técnica estándar multipuntos BET, usando los datos de adsorción a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, en el intervalo de  $0,05 < (p/p_0) < 0,3$ , en un equipo Quantachrome Autosorbe. Las muestras sometidas a este análisis fueron previamente calentadas a 150 °C durante 24 h, con el fin de remover gases y agua adsorbidos en ellas. Las cantidades empleadas fueron 0,1360 g para BC y 0,1612 g para EC.

### **2.2.2 Análisis elemental**

La determinación de los contenidos de carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno (por diferencia) de las muestras se realizó por análisis elemental en un equipo Thermo EAGER 300 (Philips, Alemania) empleando columnas de destilación calibradas para cada elemento, con un error experimental dentro del  $\pm 1\%$ .

El contenido del resto de elementos se realizó por la técnica semicuantitativa destructiva, usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW – 2440 Philips equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4 KW. Las muestras fueron inicialmente secadas a 105 °C durante 12 horas, estas se analizaron (sin dilución) sobre una base de cera espectrométrica, en forma de pastillas prensadas de 36 mm de diámetro. Fueron medidas con la aplicación SEMIQ-27-07, el análisis semicuantitativo se realizó con el software IQ, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra, excluyendo H, Li, Be, B, C, N, O y los elementos transuránicos. Este equipo tiene una sensibilidad de 200 ppm (0.02 %) en la detección de elementos pesados metálicos.

### **2.2.3 Determinación del punto de carga cero**

En recipientes plásticos de cierre hermético se prepararon mezclas de las muestras con 10,0 mL de solución de  $\text{KNO}_3$  0,03 M en proporción de 0,05; 0,25; 0,50; 1,00; 5,00 y 10,00 % en peso. Las mezclas se saturaron con nitrógeno para eliminar el  $\text{CO}_2$  atmosférico y se dejaron en agitación durante 24 horas a  $25 \pm 1$  °C. Una vez transcurrido el tiempo se midió el pH de cada una de las mezclas. El punto de carga cero se determinó como el pH al cual tiende la curva de pH en función de la concentración de la muestra en suspensión.

### 2.2.4 Espectroscopía FTIR

El método generalmente utilizado para el análisis de muestras sólidas es el de pastilla de KBr, donde las muestras sólidas son dispersadas en una matriz de KBr (1:100) hasta la homogeneización de la mezcla en un mortero de ágata. Se utilizó un espectrómetro de infrarrojo Thermo Fisher Scientific, en el modo de transmisión, con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ , dentro del intervalo de número de onda correspondiente a  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Para el registro y tratamiento de los espectros el equipo utiliza un software denominado Nicolet iS10 Spectrometer.

## 2.3 Curva de calibración

Previo a la preparación de las soluciones, todo el material fue lavado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido (1 %), evitando el uso de detergentes y enjuagado con agua destilada para evitar la contaminación por parte de los fosfatos que se adsorben particularmente en el vidrio. El material fue reservado para uso exclusivo de esta investigación.

Se preparó una solución patrón de  $500,0\text{ mg/L}$  de  $\text{P-PO}_4$  en agua desionizada (Sistema Milli-Q Millipore, denominada Milli-Q), a partir de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (98 %, Aldrich), previamente secado a  $105 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$  durante dos horas. Se utilizó una balanza marca Mettler Toledo modelo AT261 Delta Range con una incertidumbre de  $1 \times 10^{-5}\text{ g}$ .

A partir de esta solución patrón se prepararon soluciones de  $3,0$ ;  $5,0$ ;  $10,0$ ;  $15,0$  y  $20,0\text{ mg/L}$ . La determinación de fosfatos se llevó a cabo por colorimetría en un Espectrofotómetro UV-VIS marca Thermo Scientific, Modelo Evolution 600 equipado con lámpara de tungsteno, con resolución de  $0,001\text{ A}$ . Se utilizó el método de  $\text{SnCl}_2$  de acuerdo a Standard Methods, APHA-AWWA [18] y se siguió la absorbancia a su longitud de onda máxima ( $\lambda=690\text{ nm}$ ). Con esto se construyó la curva de calibración que sirvió de referencia para determinar todas las concentraciones de fosfatos.

## 2.4 Ensayos de adsorción en modo discontinuo (batch)

Los ensayos se realizaron partiendo de  $0,1\text{ g}$  de bioadsorbente y  $20\text{ mL}$  de solución acuosa (Milli-Q) a una concentración de  $100,0\text{ mg/L}$  preparada partir del patrón de  $500,0\text{ mg/L}$  de  $\text{P-PO}_4$ . Las mezclas fueron agitadas a  $165\text{ rpm}$  en un agitador mecánico recíproco horizontal, durante 3 horas a temperatura ambiente ( $19 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ). Transcurrido el tiempo cada muestra fue filtrada en papel de filtro Whatman N° 42. La determinación de la concentración inicial y final se realizó por espectrofotometría UV-Vis a  $690\text{ nm}$ .

Por cada set de análisis se hizo un blanco como control de calidad de los reactivos, del grado de limpieza del material y ausencia de contaminación en el proceso, el cual fue sometido al mismo procedimiento que las muestras. Los ensayos se realizaron por triplicado y se determinó su desviación estándar con un intervalo de confianza del 95 %.

### **2.4.1 Estudio del efecto del pH**

Las soluciones de 100,0 mg/L  $P-PO_4$  empleadas en los ensayos con cada bioadsorbente fueron ajustadas a los valores de pH (2,0; 4,0; 6,0; 9,0 y 11,0) con soluciones de HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M. Se siguieron las indicaciones descritas anteriormente. El pH se ajustó con un potenciómetro digital marca Unitekne con medidor de pH y temperatura, equipado con un electrodo de referencia (Ag/AgCl) y un electrodo indicador de membrana de vidrio. La incertidumbre en la determinación es  $\pm 0,01$ .

### **2.4.2 Estudio del efecto del tiempo de contacto**

Las muestras se ajustaron bajo las condiciones anteriores y el pH seleccionado para cada bioadsorbente a los siguientes tiempos de residencia 0,5; 2,0; 6,0; 12,0 y 24,0 horas.

### **2.4.3 Estudio del efecto de la concentración inicial**

Se repitieron las condiciones anteriores de pH y tiempo de contacto seleccionado para cada bioadsorbente, empleando concentraciones iniciales 10,0; 50,0; 100,0; 150,0 y 200,0 mg/L, preparadas a partir del patrón de 500,0 mg/L de  $P-PO_4$ .

### **2.4.4 Estudio del efecto de la dosificación**

Se sigue un procedimiento igual al anterior ajustando las condiciones a los parámetros determinados de pH, tiempo de contacto y concentración inicial de fosfatos, adicionando cantidades del respectivo bioadsorbente de 1,0; 3,0 y 5,0 (% p/v).

### **2.4.5 Estudio del efecto del calcio**

Para este ensayo se procedió a hacer la extracción del calcio en las muestras de bioadsorbentes, con el fin de elucidar el efecto del elemento en el proceso de adsorción. Se tomó 1,0 g de muestra y se mezcló con 20,0 mL de HCl 0,1 M; se dejó en agitación

durante 30 minutos a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, la suspensión se filtró al vacío. El procedimiento se repitió por duplicado y con las muestras procesadas se procedió a hacer el ensayo de adsorción de fosfatos, bajo las condiciones de pH establecidas anteriormente, con una concentración de 100,0 mg/L; 0,1 g de bioadsorbente y agitación por 3 horas.

## **2.5 Ensayo de adsorción en modo continuo (columna)**

Una vez realizados los experimentos de adsorción tipo batch, se llevaron a cabo los ensayos en columna a escala laboratorio, empacadas con cada uno de los materiales en estudio. Se hicieron pasar a través de ellas solución de fosfato a una concentración determinada. Lo anterior con la finalidad de obtener las curvas de ruptura correspondientes. Este ensayo fue adaptado de los trabajos realizados por Cortés [2], Seguí [41] y Castellar [88].

### **2.5.1 Empaquetamiento**

Las pruebas en columna se realizaron utilizando columnas de 1,05 cm de diámetro interno y 20 cm de altura. Las columnas fueron empacadas cuidadosamente con las muestras de BC y EC, utilizando los tamaños de partícula seleccionados para cada caso, añadiendo pequeñas cantidades del material y agitando ligeramente la columna para permitir el acomodamiento de los granos dentro de ella. Para evitar la compactación de los materiales y los caminos preferenciales de flujo se adicionaron durante el empaquetamiento pequeños trozos de vidrio. Para cada columna se pesó una cantidad exacta de residuo, hasta conseguir una altura de 10 cm. Una capa de lana de vidrio previamente lavada con HCl 0,1M, fue puesta en el fondo de cada columna, para evitar la pérdida de material y la obstrucción de la salida.

### **2.5.2 Acondicionamiento**

Con el objeto de acondicionar las muestras contenidas en las columnas, antes de cada experimento, se hizo un lavado de estas haciendo circular agua destilada gota a gota a través de la columna durante un tiempo estipulado de mínimo 48 horas. Se recogieron algunas muestras para evidenciar el proceso de lavado del material, constatando que las primeras muestras aún presentaban coloración, particularmente las de la columna de BC. Esto demuestra que era necesario esta última limpieza del material, puesto que la limpieza manual no había sido totalmente efectiva, aunque sí necesaria en una primera fase más general de la preparación de los materiales.

**Figura 2-2:** Montaje experimental de las columnas para los ensayos de adsorción.



### 2.5.3 Determinación del caudal

Para decidir cual era el caudal o flujo volumétrico más adecuado para ser utilizado en los ensayos, se tomó como referencia el caudal óptimo determinado en la tesis realizada por Seguí [41]. En dicho trabajo se indica que para este tipo de ensayos, el caudal se debe encontrar entre 9 y 13 mL/h. Para medir los caudales reales se recogió agua durante 2 minutos en un tubo de ensayo previamente pesado, pesándolo nuevamente con el agua recogida. Calculando la diferencia entre el tubo de ensayo lleno y vacío y convirtiendo los valores de mg por 2 minutos a mL/h, se han obtenido los valores de caudal reales.



### 2.5.4 Ensayos

Las soluciones fueron alimentadas a las columnas en forma descendente mediante un equipo de venoclisis. Se seleccionó una sola concentración inicial de la solución de fosfatos de acuerdo a los ensayos del efecto de la concentración inicial, que en ambos casos fue de 10,0 mg/L, ajustando el pH inicial en 2,0 para la columna de BC y en 6,0 para la de EC. Dichas soluciones fueron preparadas a partir del patrón de fosfatos, en volúmenes suficientes para realizar la operación total de la columna y puestas en un recipiente para tener una concentración homogénea y evitar variaciones durante el experimento. Las condiciones empleadas para los ensayos en columna se presentan en la Tabla 2-1.

**Tabla 2-1:** Condiciones iniciales empleadas para los ensayos en columna.

Muestra	Z (cm)	pH	M <sub>c</sub> (g)	t <sub>c</sub> (min)	C <sub>o</sub> (mg/L)	Φ <sub>v</sub> (1x10 <sup>-3</sup> L/h)
BC	10,0	2,00	2,84946	1380	9,35	10,01
EC	10,0	6,03	2,95531	1200	9,61	9,98

En esta parte del trabajo se procedió a la realización de un ensayo en columna sin estudiar el efecto de varias condiciones experimentales como, la concentración inicial, el flujo volumétrico y la altura del lecho, los cuales se mantuvieron constantes según los parámetros obtenidos en los ensayos en discontinuo. Se hizo únicamente con el fin de evidenciar bajo las mismas condiciones, el efecto sobre la capacidad de adsorción de la forma en que se ponían en contacto la solución con el respectivo bioadsorbente.



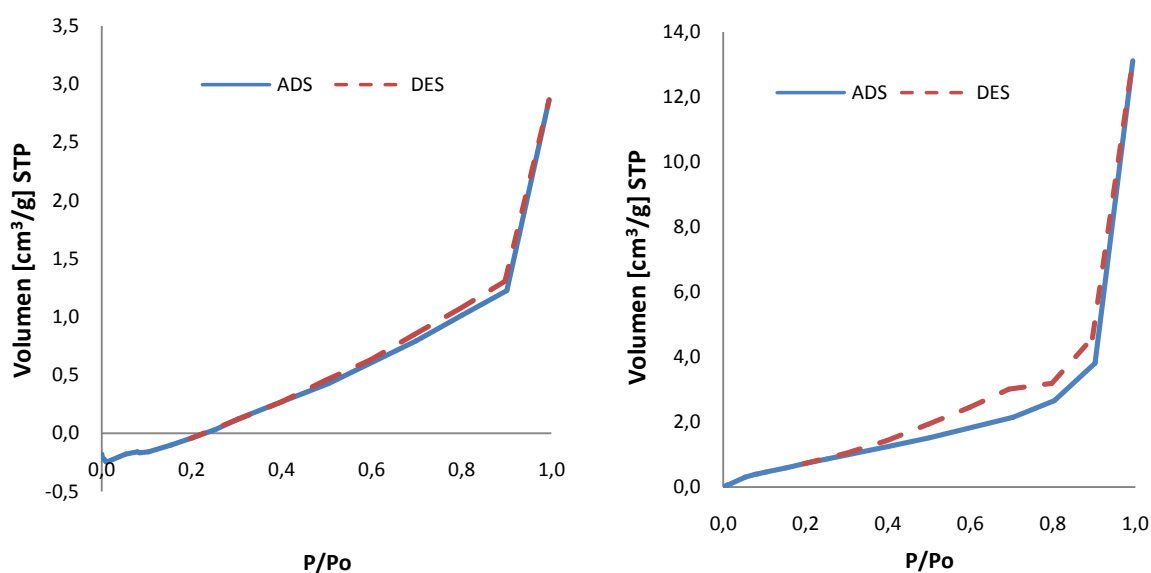
## 3.Resultados y discusión

### 3.1 Caracterización de los bioadsorbentes

#### 3.1.1 Análisis textural

A partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K que se presentan en la Figura 3-1, fue posible calcular las propiedades de texturales de los bioadsorbentes empleados. Para hallar el área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) se utilizó el método propuesto por S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller, a través de la ecuación de BET [28,88].

**Figura 3-1:** Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para (a) borra de café, (b) exoesqueleto de camarón.



En la Tabla 3-1 se muestran los resultados del análisis textural, mostrando la relativamente baja área superficial de las muestras, particularmente de BC respecto a

EC, donde se puede asumir que mucha de la estructura interna en las muestras consiste en mesoporos, dada la clasificación de porosidad de la IUPAC basado en el diámetro promedio de poro ( $L_o$ ) como macroporos ( $> 50$  nm), mesoporos (2- 50 nm) y microporos ( $< 2$  nm) y prácticamente la ausencia de microporosidad, como se observa por la forma de las isotermas de adsorción. Así mismo se evidencia una mayor porosidad ( $V_p$ ) en el exoesqueleto de camarón.

**Tabla 3-1:** Características texturales de los bioadsorbente empleados en el estudio.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_p$ ( $cm^3/g$ )	$L_o$ (nm)
BC	0,2151	1,713	25,26
EC	3,907	31,12	6,68

En el estudio realizado por Tsai et al. [89] en cáscaras y membranas de huevo encontraron áreas del orden de  $1,023 m^2/g$ . Hameed et al. [90] encontraron un área superficial de  $0,561 m^2/g$  y un ancho promedio de poro de 7,96 nm para cáscaras de ajo. Seguí [41] reportó un área superficial para la raspo de uva de  $1,34 m^2/g$  y Driss [74] muestra que el hueso de aceituna presenta un área de  $0,63 m^2/g$ , indicando la ausencia de microporosidad y algo de mesoporosidad con un diámetro medio de 30 nm.

Por su parte Benguella et al. [91] reportan un área de  $1,236 m^2/g$  para quitina obtenida de caparazón de cangrejo, indicando que el sólido es prácticamente no poroso, An et al. [68] reportan un área de  $13,35 m^2/g$  y un diámetro medio de poro de 3685,8 nm para caparazón de cangrejo y Rae et al. [92] reportan un área de  $19,5 m^2/g$  y un diámetro promedio de poro de 326 nm para caparazón de cangrejo, indicando que los caparazones son naturalmente porosos.

Estos resultados revelan tal y como lo menciona Driss [74], que los adsorbentes naturales suelen tener pequeñas superficies mientras que los adsorbentes industriales como los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener una superficie entre 1000 y  $1500 m^2/g$ .

Así mismo la capacidad de adsorción puede correlacionarse con la variación en el área superficial y porosidad del bioadsorbente, donde una mayor área y volumen de poro resultará en una mayor capacidad de adsorción como se verá más adelante.

### 3.1.2 Análisis elemental

En la Tabla 3-2 se presentan los resultados del análisis elemental de CHN para las muestras de bioadsorbentes. Se observa que los valores obtenidos para BC se encuentran dentro de los rangos reportados por Vassilev et al. [93], donde indican que el

contenido de C en biomásas varía en el intervalo de 42-71 %, el de oxígeno calculado por diferencia lo hace en el intervalo de 16-49 %, el de hidrógeno varía en el intervalo de 3-11 % y el de nitrógeno lo hace en el intervalo de 0,1-12 %.

**Tabla 3-2:** Resultados del análisis elemental CHN de los bioadsorbentes.

Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
BC	49,2027	6,8835	2,0179	41,8896
EC	30,8072	4,9964	6,3478	57,8486

Sin embargo para la muestra EC se evidencia que los contenidos de carbono y oxígeno se salen de los intervalos reportados por este autor, lo cual podría estar relacionado con la variedad de biomásas que abarcan este intervalo, así como de las fuentes y orígenes de estas, como se muestra en la Tabla 3-3.

**Tabla 3-3:** Análisis elemental CHN de bioadsorbentes relacionados con el estudio.

Bioadsorbente	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Ref.
Exoesqueleto de langosta	14,09	0,97	6,05	NR	[94]
Exoesqueleto de camarón rojo	47,62	NR	3,54	NR	[95]
Exoesqueleto de cangrejo	15,1	1,7	1,1	NR	[92]
Cascarilla de café	47,5	6,4	-	43,7	[96]
Cascarilla de café	45,33	6,21	0,63	NR	[63]
Cascarilla de café	45,4	4,9	1,1	48,3	[93]
Borra de café	50,6	7,98	2,06	NR	[97]

Ahalya et al. [63] muestran que el relativamente mayor porcentaje de H en comparación al contenido de nitrógeno indica una asociación de los grupos C-H como carbohidratos, los cuales podrían ser los responsables de la adsorción y que el menor porcentaje de N en una muestra podría ser una ventaja sobre los compuestos ricos en proteína, dado que estos son más propensos a la putrefacción en condiciones húmedas.

En la Tabla 3-4 se presentan los resultados del análisis de los elementos de mayor número atómico presentes en las muestras, los cuales fueron normalizados al 100 %, junto con los valores promedio de estos elementos encontrados en biomásas y carbones activados [93]. El análisis por FRX indica que el calcio se encuentra en mayor proporción que el resto de los elementos metálicos presentes en las muestras analizadas, lo cual sugiere la abundante presencia de compuestos oxigenados de este elemento, particularmente en EC y su mayor contenido de oxígeno como se mostró en la Tabla 3-2.

**Tabla 3-4:** Análisis elemental por FRX de los bioadsorbentes.

BC (% peso)			EC (% peso)			Biomasa <sup>1</sup>		Carbón <sup>1</sup>
Elemento	Inicial	Final	Elemento	Inicial	Final	Elemento	(% peso)	(% peso)
Ca	1,088	0,865	Ca	27,206	21,098	Si	29,14	54,06
Al	0,675	0,687	P	6,452	12,281	Ca	25,99	6,57
S	0,505	0,523	S	1,096	1,102	K	19,40	1,60
Si	0,263	0,294	Mg	0,448	0,208	P	5,92	0,50
Fe	0,108	0,118	Sr	0,225	0,196	Mg	5,60	1,83
P	0,088	0,191	I	0,175	-	Al	4,49	23,18
Mg	0,073	0,089	Fe	0,095	0,057	Fe	3,41	6,85
K	0,065	0,091	Br	0,081	0,094	S	3,27	3,54
Pb	0,031	-	Si	0,052	0,053	Na	2,54	0,82
			K	0,051	0,054	Ti	0,24	1,05
			Na	0,050	0,049			
			Al	0,046	0,022			
			Zn	0,023	0,033			

<sup>1</sup> tomado de Vassilev et al. [93]

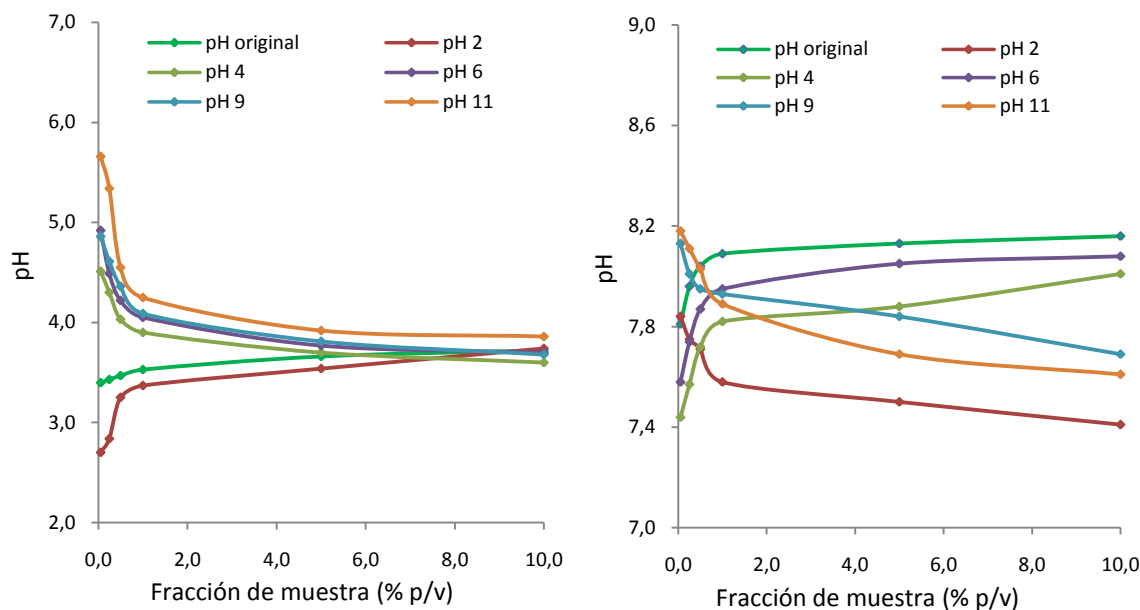
Es significativa, además, la presencia de fósforo en ambas muestras, lo cual está relacionado, en el caso de EC con la presencia de compuestos inorgánicos que contribuyen a dar fortaleza a su estructura como los fosfatos y moléculas orgánicas fosforiladas [94]. Por lo tanto en los ensayos de adsorción se procedió a hacer blancos para evitar que estos contenidos interfirieran con los análisis de fosfatos.

### 3.1.3 Punto de carga cero

En la Figura 3-2 se presentan las gráficas con las cuales se hizo la determinación de los respectivos puntos de carga cero. Se determinó un valor de  $3,77 \pm 0,22$  para BC, lo que indica en términos generales un comportamiento ácido, mientras que para EC con un valor de  $7,88 \pm 0,16$  se tiene un comportamiento ligeramente básico.

Como se ha mostrado en diversos estudios, la carga eléctrica se cuantifica con la determinación del punto de carga cero, que mide la carga superficial total [9,98] y esta es debida a la existencia de grupos químicos en la superficie de los sólidos que hace que las partículas en solución presenten una carga eléctrica que influye en el fenómeno de adsorción, donde se ha establecido que cuando el pH de la solución es menor que el PCC, la carga superficial del sólido será positiva, mientras que si el pH de la solución es mayor que el PCC la superficie estará cargada negativamente [99].

Por lo tanto la superficie de los bioadsorbentes estará cargada positivamente por debajo de los respectivos valores de PCC presentados anteriormente.

**Figura 3-2:** Determinación del PCC (a) borra de café, (b) exoesqueleto de camarón.

### 3.1.4 Espectroscopía FTIR

En las Figuras 3-3 y 3-4 se presentan los espectros infrarrojos de los bioadsorbentes antes y después de la adsorción. Estos espectros muestran una serie de bandas que indican la naturaleza compleja de los materiales examinados.

Todas las muestras presentaron dos regiones principales de absorción, la primera de ellas, presente en el rango de  $3500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$  y la otra a bajas longitudes de onda, en el rango de  $1800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . En la primera región se observó una banda de absorción ancha e intensa en  $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la tensión O-H, característica de los grupos O-H presentes en la celulosa [100], hemicelulosa, lignina [101] y quitina [102], con posible traslape del grupo N-H. En esta misma región de  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  se encuentran una serie de bandas débiles superpuestas a la banda O-H, las cuales son asignadas a las tensiones C-H alifáticas de la celulosa, hemicelulosa [103], quitina [102,104] y C-H aromático en la lignina [101].

En la segunda región se pueden identificar una serie de bandas que a su vez se pueden dividir en las siguientes regiones, de  $1800\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  se puede encontrar la tensión C=O, la cual está relacionada con los enlaces C=O de cetonas no conjugadas presentes en la hemicelulosa [100,103,105] en BC y a la banda de amida I en EC.

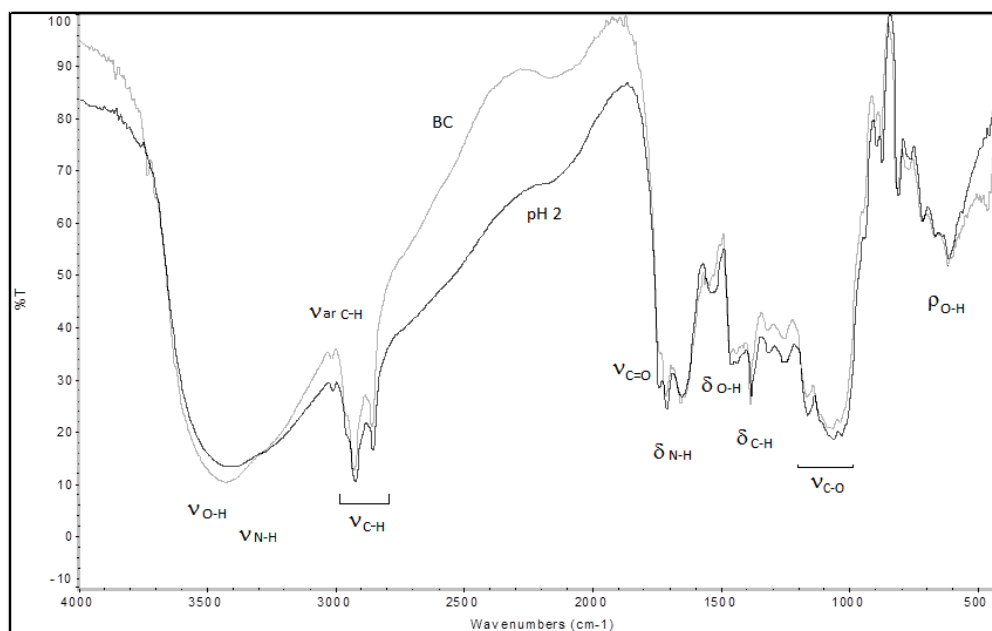
Y en la región de  $1650\text{--}500$  se puede hacer la asignación de las bandas de la tensión C-C de los anillos aromáticos y del grupo O-CH<sub>3</sub> en la lignina [59,101,105], así como las

bandas de flexión N-H o banda de amida II y de tensión C-N o de amida III [102]. También se encuentran las bandas de tensión asimétrica del puente -C-O-C, propia de la presencia de polisacáridos [76,82,102] y a la flexión C-H en enlaces glucosídicos  $\beta$  1-4 [59,76,106]

Así mismo se observan los modos de vibración de  $\text{CO}_3$  y  $\text{PO}_4$ . El carbonato tiene 4 modos de vibración con bandas características en las regiones de  $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $900\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  y  $720\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a los modos  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  y  $V_4$  [107]. El modo  $V_3$  es característico de la tensión asimétrica del enlace C-O, mostrando un enlace de coordinación entre los átomos de oxígeno del carbonato y el átomo de calcio [108],  $V_4$  está asociado con la flexión en el plano,  $V_2$  con la flexión fuera del plano y  $V_1$  con la tensión simétrica del enlace C-O en el carbonato, estas bandas son características para el anión carbonato en la calcita [108]. Al igual que el carbonato, el fosfato presenta 4 modos de vibración localizados en  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $470\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ,  $970\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  y  $650\text{-}550\text{ cm}^{-1}$  y corresponden a los modos de vibración  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  y  $V_4$  [107,109,110].  $V_1$  está asociado con la tensión simétrica P-O,  $V_2$  con la flexión fuera del plano O-P-O,  $V_3$  con la tensión asimétrica y  $V_4$  con la flexión en el plano [111].

En las Tablas 3-5 y 3-6 se muestra la asignación completa de las bandas de adsorción evidenciadas, donde se indican las bandas de tensión ( $\nu$ ), flexión en tijera ( $\delta$ ), flexión en el plano ( $\rho$ ), flexión fuera del plano ( $\tau$ ) y flexión en abanico ( $\omega$ ).

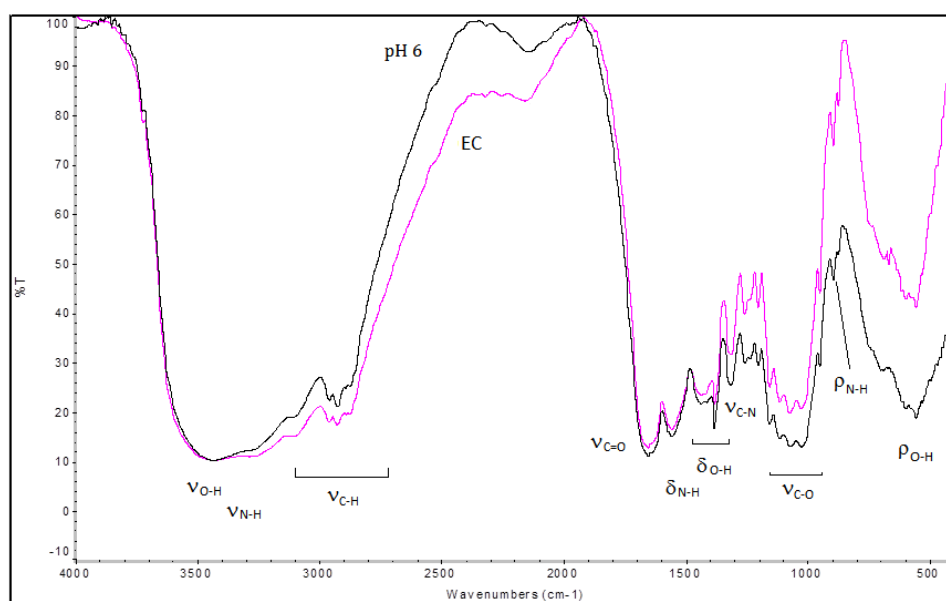
**Figura 3-3:** Espectro infrarrojo de la borra de café.





**Tabla 3-5:** Tabla de asignación de las bandas en la borra de café.

BC		pH 2,0		Asignación
% T	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	% T	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
10,5	3424	13,5	3407	$\nu_{\text{OH}}$ (celulosa), $\nu_{\text{NH}}$
34,0	3012	28,0	3012	$\nu=\text{C-Har}$ (lignina)
13,5	2923	10,5	2924	$\nu_{\text{aCH}_2}$ (celulosa, hemicelulosa)
21,0	2853	17,0	2853	$\nu_{\text{sCH}_2}$
27,0	1710	24,0	1711	$\nu_{\text{C=O}}$ (hemicelulosa)
26,0	1654	27,0	1654	$\delta_{\text{HOH}}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ adsorbida por celulosa)
48,0	1542	47,0	1537	$\nu_{\text{arC-C}}$ (lignina), $\delta_{\text{NH}}$ (amina)
34,0	1461	33,0	1461	$\delta_{\text{OH}}$ (celulosa), $\text{O-CH}_3$ (lignina)
26,0	1384	27,0	1383	$\delta_{\text{CH}}$ (polisacáridos), $\delta_{\text{CN}}$
40,0	1319	36,0	1319	$\delta_{\text{OH}}$ (polisacáridos), $\rho_{\text{CH}_2}$ (celulosa)
38,0	1248	33,0	1247	$\delta_{\text{CH}}$ (celulosa, hemicelulosa)
27,0	1163	24,0	1164	$\nu_{\text{aC-O-C}}$ (polisacáridos)
20,5	1062	19,0	1062	$\nu_{\text{C-OH}}$ (polisacáridos), $\nu_{\text{C-C}}$ (lignina)
22,0	1032	19,5	1029	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (polisacáridos), $\text{V}_{3\text{PO}_4}$
79,5	893	73,0	893	$\delta_{\text{CH}}$ (enlace glucosídico $\beta$ 1-4), $\text{V}_{1\text{PO}_4}$
77,0	873	71,5	872	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (polisacáridos)
67,0	811	63,0	811	$\nu_{\text{C-O-C}}$ (polisacáridos)
70,0	720	57,5	720	$\omega_{\text{OH}}$ (celulosa)
60,5	667	53,0	667	$\rho_{\text{O-H}}$ , $\omega_{\text{NH}}$
57,5	613	77,0	614	$\rho_{\text{C-O}}$ , $\tau_{\text{NH}}$ , $\text{V}_{4\text{PO}_4}$
52,0	461	81,5	491	$\text{V}_{2\text{PO}_4}$

**Figura 3-4:** Espectro infrarrojo del exoesqueleto de camarón.

**Tabla 3-6:** Tabla de asignación de las bandas en el exoesqueleto de camarón.

EC		pH 6,0		Asignación
% T	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	% T	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
10,0	3427	10,0	3427	$\nu_{\text{OH}}$ , $\nu_{\text{NH}}$
18,0	2961	21,5	2967	$\nu_{\text{aCH}_3}$
17,0	2930	20,5	2927	$\nu_{\text{sCH}_3}$
12,0	1655	11,0	1654	$\nu_{\text{C=O}}$ (amida I)
13,0	1559	12,5	1559	$\delta_{\text{NH}}$ (amida II)
23,0	1439	20,0	1430	$\nu_{\text{3CO}_3}$
21,0	1382	14,5	1383	$\delta_{\text{CH}}$ (polisacáridos)
30,0	1316	23,0	1317	$\nu_{\text{C-N}}$ (amida III)
39,5	1261	29,0	1260	$\delta_{\text{NH}}$ , $\nu_{\text{C-O-C}}$ (polisacáridos)
41,5	1205	28,5	1205	$\delta_{\text{CNH}}$
22,0	1158	32,5	1156	$\nu_{\text{aC-O-C}}$ (polisacáridos)
19,0	1075	13,0	1028	$\nu_{\text{C-OH}}$ (polisacáridos), $\nu_{\text{1CO}_3}$ , $\nu_{\text{3PO}_4}$
43,0	953	30,0	951	$\nu_{\text{1PO}_4}$
73,0	897	44,0	897	$\rho_{\text{N-H}}$ , $\nu_{\text{C-O-C}}$ (enlace glucosídico $\beta$ 1-4), $\nu_{\text{2CO}_3}$
49,5	669	32,5	668	$\omega_{\text{NH}}$ , $\rho_{\text{O-H}}$ , $\nu_{\text{4CO}_3}$
40,0	558	13,0	557	$\tau_{\text{NH}}$ , $\nu_{\text{4PO}_4}$

De los análisis se puede observar que este tipo de materiales está compuesto por alcanos, cetonas, alcoholes, ácidos carboxílicos, anillos aromáticos [60,105,112] y grupos amino y amida, presentes en la superficie que podrían estar relacionados con proteínas y glicoproteínas que forman parte de los bioadsorbentes [101].

Se han comparado los correspondientes espectros antes y después de la adsorción para las muestras empleadas, con lo que se evidencia que se mantienen todas las bandas de adsorción aunque con algunas diferencias. Se observa una variación en la banda de  $3408 \text{ cm}^{-1}$  (vibración O-H, N-H), en el caso de BC, este cambio de frecuencia, mayor a la resolución del instrumento ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ) puede ser atribuido a la interacción entre los iones fosfato con los grupos hidroxilo y amino que pueden encontrarse protonados por efecto del pH ácido del medio.

Se observan también variaciones en las bandas de la región de  $1800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ , tanto en la frecuencia como es el caso de la banda  $1542 \text{ cm}^{-1}$  debida a la flexión N-H en BC, en  $1430 \text{ cm}^{-1}$  asignada al modo de vibración asimétrica  $\nu_3 \text{CO}_3$  y a aproximadamente  $1032 \text{ cm}^{-1}$  debida a las tensiones C-O-C en polisacáridos y a los modos de vibración asimétrico y simétrico de las tensiones  $\text{PO}_4$  ( $\nu_3$ ) y  $\text{CO}_3$  ( $\nu_1$ ), respectivamente en EC, así como en la intensidad en la banda a  $1710 \text{ cm}^{-1}$  debida a la tensión C=O en BC y en las bandas en la región de  $1270\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  que son asignadas a los modos de vibración en polisacáridos, además de los modos de vibración de carbonato y fosfato, particularmente en EC.

Dado que en la muestra de BC, no se evidencian cambios significativos en las bandas, se podría considerar que la interacción de estos grupos con los iones fosfato puede deberse a una atracción electrostática (interacción física) como lo señalaron Zhou et al. [113] en su estudio.

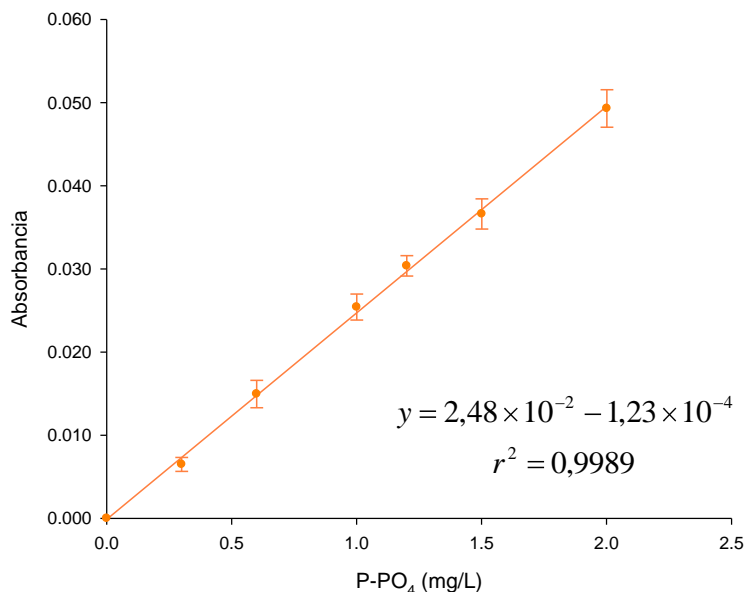
Lo anterior implica que los grupos carboxilo, hidroxilo, amina y amida, pueden estar implicados en la retención de los iones fosfato, así como se ha sugerido en diversas investigaciones realizadas con metales pesados [60,74,81] y colorantes [61,82,114], los cuales indican que la presencia de polímeros orgánicos presentes en bioadsorbentes le confieren una alta capacidad de adsorción, debido a su riqueza en grupos funcionales superficiales con cargas variables que son función del pH como se describirá más adelante.

### 3.2 Curva de calibración de fosfatos

Previo a los ensayos de adsorción de fosfatos sobre los bioadsorbentes, se construyó la curva de calibración como se indicó en la sección 2.3 del Capítulo 2.

Como se aprecia en la Figura 3-5, se presenta un valor de coeficiente de correlación lineal de 0,999, lo cual indica un buen ajuste de los datos. Esta curva sirvió de referencia para la cuantificación de fosfatos en los ensayos realizados. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

**Figura 3-5:** Curva de calibración de fosfatos.



### 3.3 Ensayos de adsorción en modo discontinuo

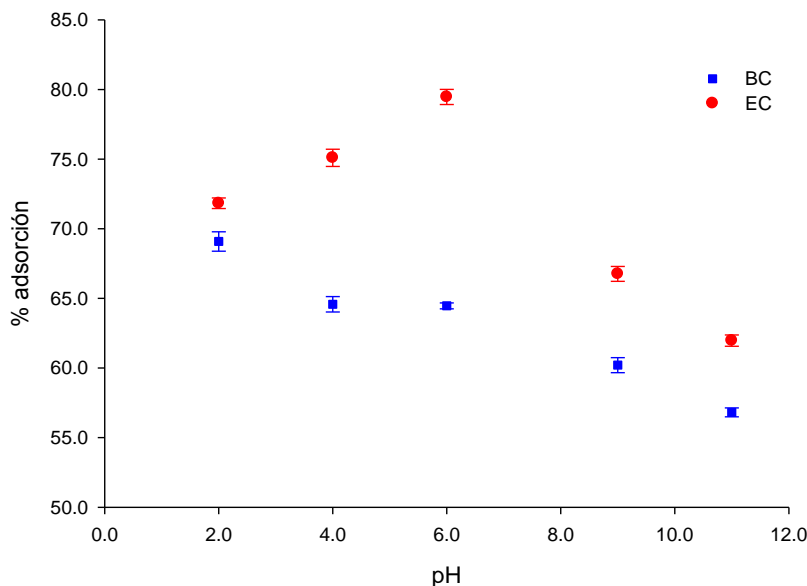
#### 3.3.1 Efecto del pH

El efecto del pH en la adsorción de fosfatos sobre la borra de café y el exoesqueleto de camarón se presenta en la Figura 3-6. En esta se evidencia que la adsorción sobre BC se ve favorecida a pH 2,0 removiendo el 69,09 %. Así mismo se observa que es casi constante en el rango de pH 4,0-6,0 y a partir de allí a medida que aumenta el pH, disminuye a un valor de 56,81 %. En el caso del exoesqueleto de camarón, se observa que el porcentaje de adsorción aumenta inicialmente con el pH de 2,0-6,0 removiendo el 79,46 % y a mayores valores de pH se da la disminución hasta un 61,97 %, como se presenta en la Tabla 3-7.

Se ha establecido que la adsorción de sustratos en la superficie de adsorbentes está principalmente influenciada por el pH del medio, debido a que la carga superficial de un adsorbente puede ser modificada cambiando el pH de la solución, por lo tanto el pH es uno de los parámetros más importantes que afectan al proceso de adsorción de iones fosfato.

Cabe mencionar que estos valores se encuentran justo por debajo de los respectivos valores de punto de carga cero.

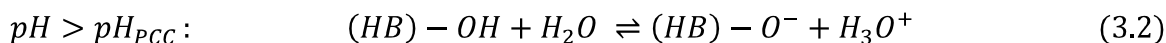
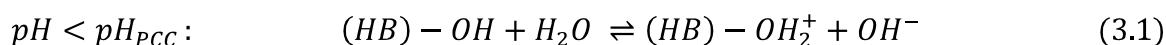
**Figura 3-6:** Efecto del pH en la adsorción de fosfatos a pH 2,0; 4,0; 6,0; 9,0 y 11,0 ( $C_0$  100,0 mg/L; 0,5 % p/v, 3 h).



**Tabla 3-7:** Efecto del pH en la adsorción de fosfatos.

pH	BC (%)	EC (%)
2,0	69,09 ± 0,69	71,83 ± 0,38
4,0	64,58 ± 0,55	75,09 ± 0,61
6,0	64,46 ± 0,21	79,46 ± 0,54
9,0	60,20 ± 0,54	66,76 ± 0,53
11,0	56,81 ± 0,32	61,97 ± 0,40

Para explicar este comportamiento es necesario tener en cuenta la naturaleza de los bioadsorbentes y la química del soluto en solución. Respecto al PCC se han descrito dos reacciones que indican el comportamiento de la superficie de los bioadsorbentes en función del pH [74]:



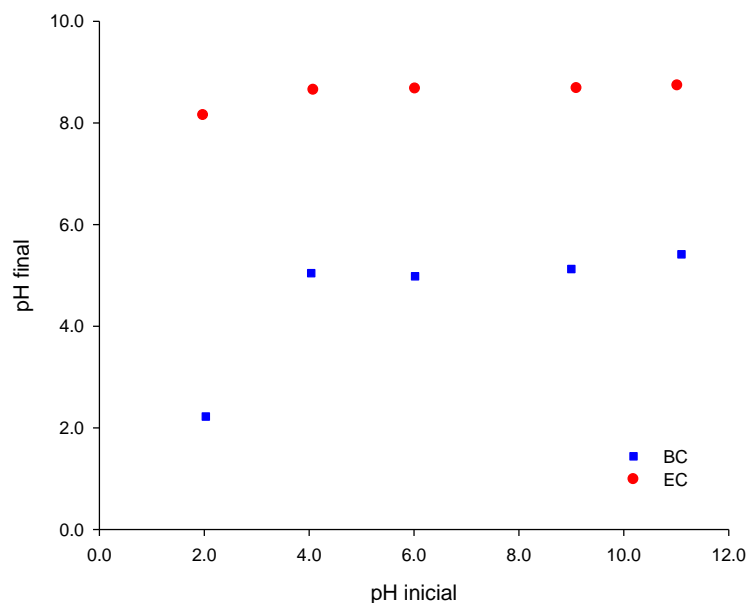
El carácter anfótero de los bioadsorbentes empleados asegura que a  $pH < pH_{PCC}$  se produce la liberación de grupos  $OH^-$ , provocando la protonación de grupos  $-OH$  y  $-NH_2$  en la superficie del bioadsorbente (HB), lo que genera la atracción electrostática entre estos grupos y los aniones fosfato [16], provocando a su vez un aumento en el pH del medio. Sin embargo cuando el  $pH > pH_{PCC}$ , se produce la desprotonación de la superficie, haciendo que los grupos superficiales adquieran carga negativa ( $-COO^-$ ,  $Ph-O^-$ ), incrementando la repulsión electrostática de los iones fosfato y provocando la disminución en la adsorción.

Así mismo, estos comportamientos son atribuidos al significativo incremento de  $OH^-$  cuando el pH aumenta más allá de 8. Esta presencia de  $OH^-$  en exceso producirá una competencia con los iones fosfato por los sitios de adsorción cargados positivamente en la superficie de los bioadsorbentes y por lo tanto se producirá una disminución en la adsorción también [115,116].

En condiciones neutras o débilmente ácidas, la adsorción puede ser explicada teniendo en cuenta la contribución de los mecanismos de adsorción no electrostáticos como enlaces de hidrógeno y fuerzas tipo van der Waals [117] entre algunos elementos presentes en los grupos funcionales de los bioadsorbentes como N, S, O o anillos aromáticos y los iones fosfato. Resultados similares han sido observados en estudios con colorantes aniónicos como el Rojo 40 sobre borra de café [82] y quitosano [118]. Y en fosfatos empleando lodo rojo [54].

Es importante mencionar que el pH de las soluciones de fosfatos fue medido antes y después de los ensayos de adsorción. Como se muestra en la Figura 3-7, después de la adsorción se encontraron valores cercanos al pH en el punto de caga cero. Este efecto puede ser atribuido a la cantidad de sitios activos en los bioadsorbentes, que retienen y liberan iones continuamente causando un efecto buffer constante, como se ha reportado para borra de café [82] y caparazón de cangrejo [92].

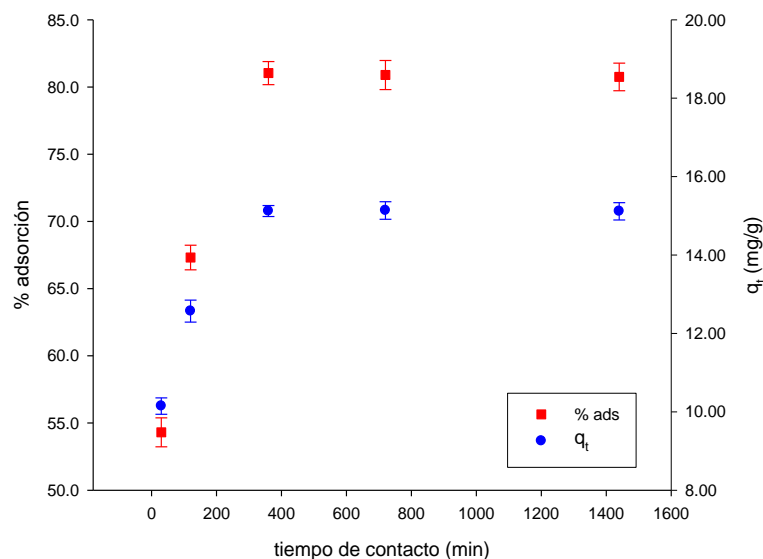
**Figura 3-7:** Variación del pH en el ensayo de adsorción.



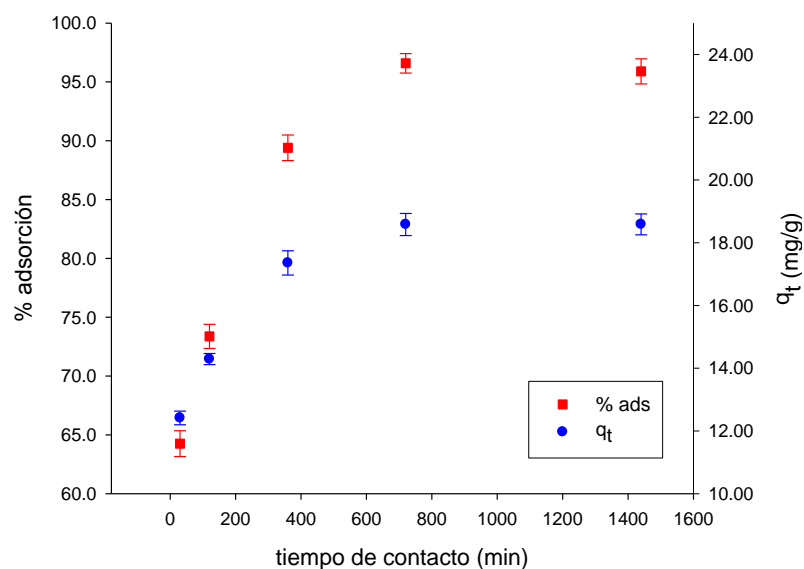
### 3.3.2 Efecto del tiempo de contacto

Como se observa en las Figuras 3-8 y 3-9, la remoción de fosfatos es función del tiempo de contacto. De acuerdo con los resultados, las curvas de remoción de fosfatos por BC y EC presentan una forma caracterizada por un aumento rápido de la retención en las primeras horas de contacto, seguido por un aumento lento hasta que se alcanza equilibrio.

**Figura 3-8:** Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fosfatos sobre BC ( $C_0$  100,0 mg/L; 0,5 % p/v; 3 h; pH 2,0).



**Figura 3-9:** Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fosfatos sobre EC ( $C_0$  100,0 mg/L; 0,5 % p/v; 3 h; pH 6,0).



Los resultados de adsorción a temperatura ambiente ( $19 \pm 1^\circ\text{C}$ ) y pH 2,0, mostraron que el equilibrio para BC se alcanzó a un tiempo de contacto de 6 horas, encontrándose adsorciones en el rango de 54-81 %. Mientras que para EC a pH 6,0, el equilibrio se alcanzó a las 12 horas de contacto con adsorciones en el rango de 64-96 %, como se muestra en la Tabla 3-8.

**Tabla 3-8:** Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de fosfatos.

Tiempo de contacto (min)	BC (%)	EC (%)
30	54,31 $\pm$ 1,07	64,25 $\pm$ 1,10
120	67,31 $\pm$ 0,92	73,37 $\pm$ 1,02
360	81,03 $\pm$ 0,86	89,40 $\pm$ 1,09
720	80,89 $\pm$ 1,08	96,59 $\pm$ 0,83
1440	80,75 $\pm$ 1,03	95,90 $\pm$ 1,07

La mayor tasa de remoción en las respectivas primeras horas, puede deberse a que inicialmente hay un mayor número de sitios vacantes disponibles, luego estos sitios van disminuyendo a medida que transcurre el tiempo hasta que se alcanza el equilibrio, para presentar finalmente su saturación [82], es decir, la acumulación de fosfatos en los sitios disponibles. Esta rápida adsorción puede ser un indicativo que la adsorción de fosfatos ocurre principalmente en la superficie de los bioadsorbentes [81].

Además, como lo expresa Cortés [2] en su tesis, se considera de manera general que si el equilibrio se alcanza dentro de las primeras 3 horas, el proceso es controlado por un mecanismo de reacción y si el equilibrio llega a tiempos mayores a 24 horas, el proceso es controlado por difusión. Sin embargo, en procesos que alcanzan el equilibrio entre 3-24 horas se puede presentar la combinación de mecanismos de adsorción, donde uno o ambos al mismo tiempo pueden ser los dominantes en estos procesos, limitando o controlando la velocidad de todo el proceso.

### 3.3.3 Estudio cinético de la adsorción de fosfatos

La cuestión principal cuando se busca plantear un mecanismo de cinética de adsorción adecuado es seleccionar un modelo matemático que no solamente ajuste los datos con exactitud, sino que también sea consistente y razonable con un mecanismo. Por lo tanto, para identificar el mecanismo de adsorción correcto, se examinaron varios modelos para analizar su conveniencia y consistencia con los datos experimentales de cinética de adsorción de fosfatos en BC y EC.

Varios estudios reportan el uso de diferentes modelos cinéticos como pseudo-primer orden o de Lagergren, modelo de pseudo-segundo orden, como los más utilizados y adicionalmente el modelo cinético de Elovich y el modelo de difusión intrapartícula. Los parámetros obtenidos de estos modelos se presentan en la Tabla 3-9 y se discutirán más adelante.

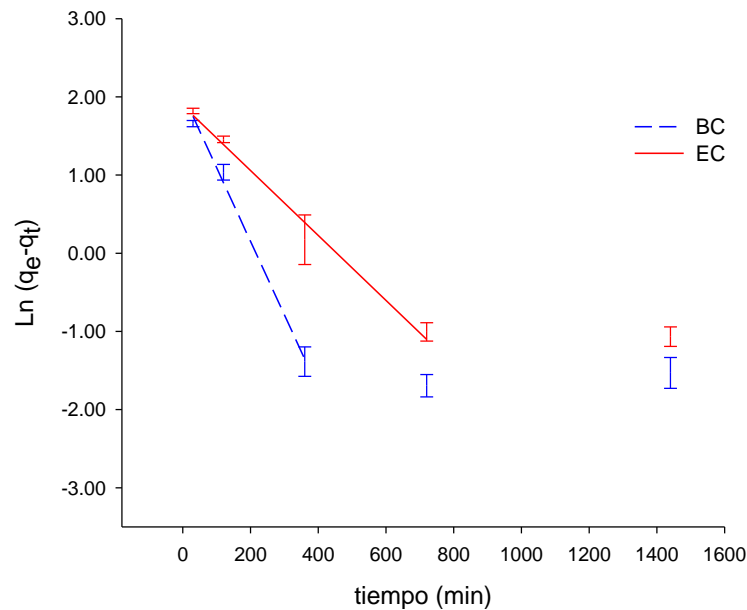
#### ▪ *Modelo de pseudo-primer orden (Lagergren)*

Para poder ajustar dicha ecuación a los datos experimentales, se debe conocer la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $q_e$ . En este caso se tomó un valor de  $q_e$  para BC de 15,40 mg/g y de 18,59 mg/g para EC, obtenidos cuando se alcanza el equilibrio. En la



Figura 3-10 se puede observar que no se presenta un buen ajuste de los datos en todo el intervalo de tiempo estudiado empleando este modelo y que es aplicable sólo para el periodo inicial, como se ha reportado en otros estudios [40].

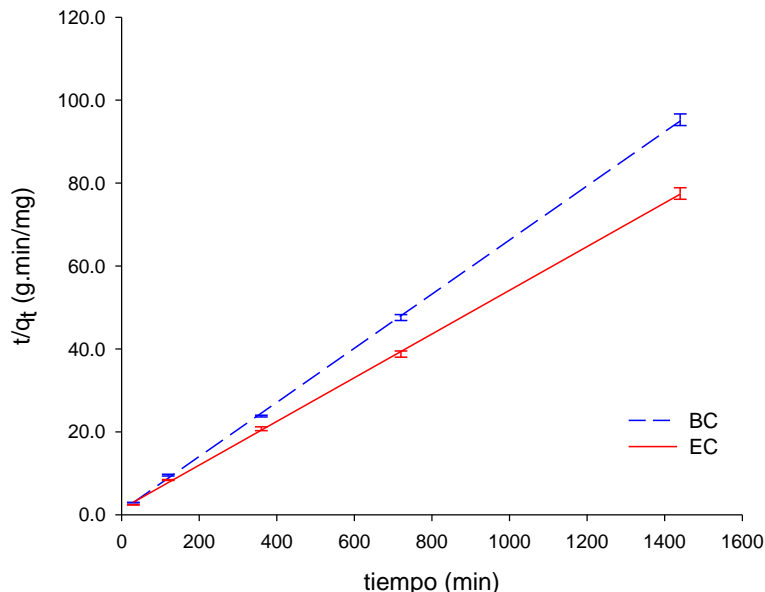
**Figura 3-10:** Ajuste experimental de los datos al modelo de pseudo-primer orden.



#### ▪ **Modelo de pseudo-segundo orden**

Este modelo ha sido aplicado en resultados experimentales que no se ajustan a una cinética de primer orden [119]. En la Figura 3-11 se evidencia que los datos presentan un mejor ajuste a este modelo en todo el intervalo de tiempo, comparado con el modelo de pseudo-primer orden, que como se mostró, sólo es aplicable en la etapa inicial.

Este modelo fue desarrollado basándose en el supuesto de que la velocidad del paso limitante puede ser la quimisorción, favorecida por cualquiera de las dos, fuerzas de valencia, a través de la compartición de electrones entre el adsorbato y el adsorbente o por fuerzas covalentes, a través del intercambio de electrones ente las partículas involucradas [64].

**Figura 3-11:** Ajuste experimental de los datos al modelo de pseudo-segundo orden.

#### ▪ **Modelo de Elovich**

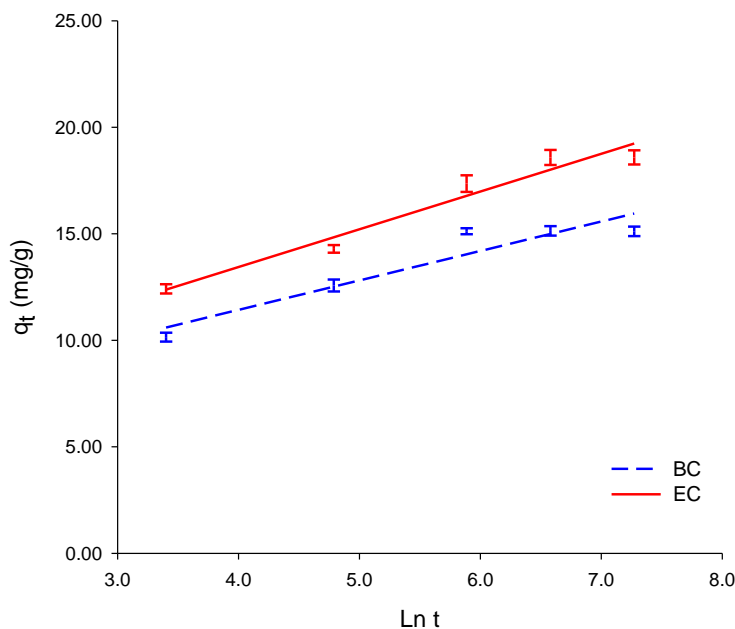
La ecuación de Elovich es también aplicable a una cinética de segundo orden y es particularmente adecuada para describir la adsorción en superficies altamente heterogéneas. La explicación general de esta ecuación, involucra una variación de la energía de quimisorción con respecto a la cantidad de superficie recubierta [42,120].

En la Figura 3-12 y en la Tabla 3-9, se observa que existe una buena correlación entre los datos experimentales y los datos teóricos predichos por este modelo. De acuerdo a estos resultados, se puede asumir que esta ecuación se puede usar para describir la cinética de adsorción de fosfatos en EC, dado que se observa un buen ajuste en todo el intervalo de tiempo del proceso de adsorción. La correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo, no es tan buena comparada con el caso de BC.

Como se mencionó en el Capítulo 1, el parámetro  $\beta$  de la ecuación se relaciona con la cobertura de la superficie o indica el número de sitios disponibles para la adsorción; por lo tanto, si el valor se incrementa significa que existe mayor superficie disponible para la adsorción [2]. Puede notarse que  $\beta$  es mayor para BC que para EC, sugiriendo que existe mayor disponibilidad de sitios en BC. Sin embargo, la menor correlación obtenida para BC, aplicando este modelo, no asegura esta afirmación. El parámetro  $\alpha$  que está relacionado con la velocidad de quimisorción inicial, es mayor para BC que para EC, indicando una velocidad de quimisorción mayor en BC, lo cual es congruente con lo observado anteriormente.

A su vez como lo presentan Bhattacharyya et al. [120], valores moderados del parámetro  $\beta$ , indican que la adsorción de los iones fosfato se llevó a cabo en sitios no uniformes energéticamente y tal vez en sitios químicamente diferentes.

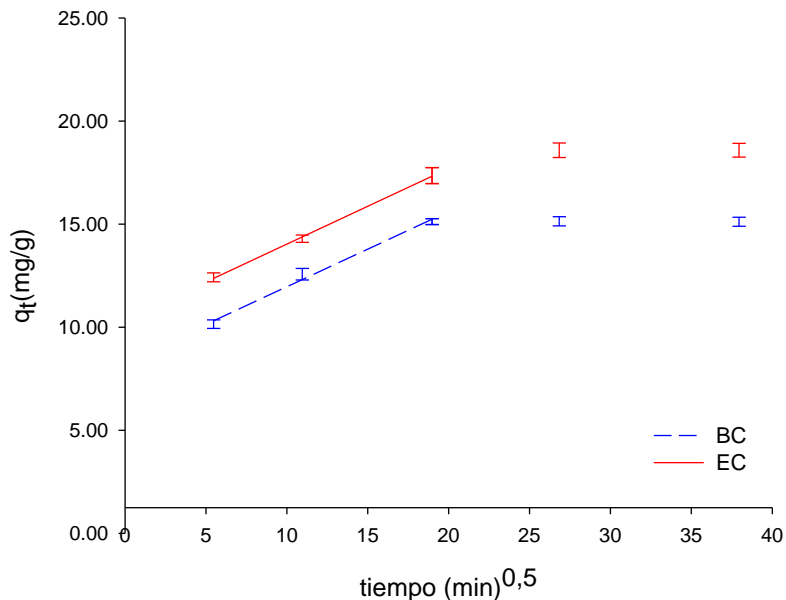
**Figura 3-12:** Ajuste experimental de los datos al modelo de Elovich.



#### ▪ **Modelo de difusión intrapartícula**

El transporte desde el seno de la solución a la superficie del bioadsorbente y la difusión en el interior del bioadsorbente a través de los poros, son dos procesos los cuales pueden ser independientes uno del otro o pueden operar simultáneamente. Si los procesos son independientes el uno del otro, las gráficas pueden presentar multilinealidad, indicando las diferentes etapas en la adsorción [120]. Como se observa en la Figura 3-13, las gráficas presentan dos regiones lineales. La primera etapa corresponde a la adsorción en la superficie externa del bioadsorbente o transferencia de masa externa y la segunda etapa se atribuye a la difusión en el interior de las partículas [47].

Estos resultados muestran que la difusión intrapartícula tiene un papel importante en la adsorción de fosfatos, particularmente en EC ( $r^2=0.999$ ) respecto a BC ( $r^2=0.991$ ), sin embargo dado que las curvas no pasan por el origen, es un indicativo que la difusión no es el paso limitante de la velocidad, sino que otros modelos pueden estar controlando la velocidad, todos de los cuales pueden estar operando simultáneamente [121]. Lo anterior implica que puede existir una posibilidad de que el mecanismo de difusión controle parcialmente el proceso de cinética de adsorción de fosfatos en BC y EC.

**Figura 3-13:** Ajuste experimental de los datos al modelo de difusión intrapartícula.**Tabla 3-9:** Parámetros cinéticos para la adsorción de fosfatos con borra de café y exoesqueleto de camarón.

Modelo	Parámetro	BC	EC
Pseudo-primer orden	$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/g)}$	15,40	18,59
	$q_e \text{ (mg/g)}$	7,65	7,47
	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$9,40 \times 10^{-3}$	$2,54 \times 10^{-3}$
	$r^2$	0,995	0,997
Pseudo-segundo orden	$q_e \text{ (mg/g)}$	15,32	18,97
	$K_2 \text{ (g/mg.min)}$	$4,37 \times 10^{-3}$	$1,96 \times 10^{-3}$
	$h \text{ (mg/g.min)}$	1,02	0,707
	$r^2$	0,999	0,999
Elovich	$\alpha \text{ (mg/g.min)}$	11,06	6,96
	$\beta \text{ (g/mg)}$	0,723	0,565
	$r^2$	0,894	0,955
Difusión intrapartícula	$K_p \text{ (mg/g.min)}$	0,365	0,367
	$r^2$	0,991	0,999

#### ▪ **Análisis cinético**

Según se ha reportado en otras investigaciones, con base al coeficiente de correlación y al mecanismo propuesto por cada modelo empleado, se puede seleccionar el modelo que describe más adecuadamente el proceso de manera global.

De acuerdo a lo mostrado anteriormente del análisis de la aplicación de los modelos a los datos experimentales, se encuentra que no existe un buen ajuste o correlación entre los

datos y el modelo de pseudo-primer orden en todo el intervalo de tiempo estudiado, además el valor calculado de  $q_e$  se encuentra alejado del valor de  $q_e$  experimental. De esta manera, se puede concluir que el modelo de Lagergren no ajusta en su totalidad los datos de cinética de adsorción de fosfatos en BC y EC, por lo que indica que el proceso de adsorción no ocurre exclusivamente en un sitio por ión.

Con el modelo de pseudo-segundo orden se tiene un valor mucho más cercano al  $q_e$  experimental, además de presentar un mejor ajuste mediante los respectivos coeficientes de correlación, indicando que el paso limitante en la cinética de adsorción es la quimisorción, sugiriendo que están involucradas fuerzas de valencia y covalentes a través de la compartición o intercambio de electrones entre el adsorbato y el bioadsorbente, respectivamente.

Pueden existir además, otros procesos que también son importantes en diferentes etapas de la adsorción de fosfatos. Realizando el análisis para EC se observa que el modelo de difusión ajusta mejor los datos que BC, lo cual advierte que la difusión tiene una mayor importancia en la cinética de adsorción en este bioadsorbente, en comparación con BC. Sin embargo no llega a ser el paso limitante en el proceso, dado que la curva no pasa por origen. En cuanto a la quimisorción, se evidencia también su mayor importancia en el proceso respecto a BC, como se muestra en el ajuste del modelo de Elovich, que aunque no predice ningún mecanismo definitivo, es útil para describir la adsorción en adsorbentes altamente heterogéneos [122].

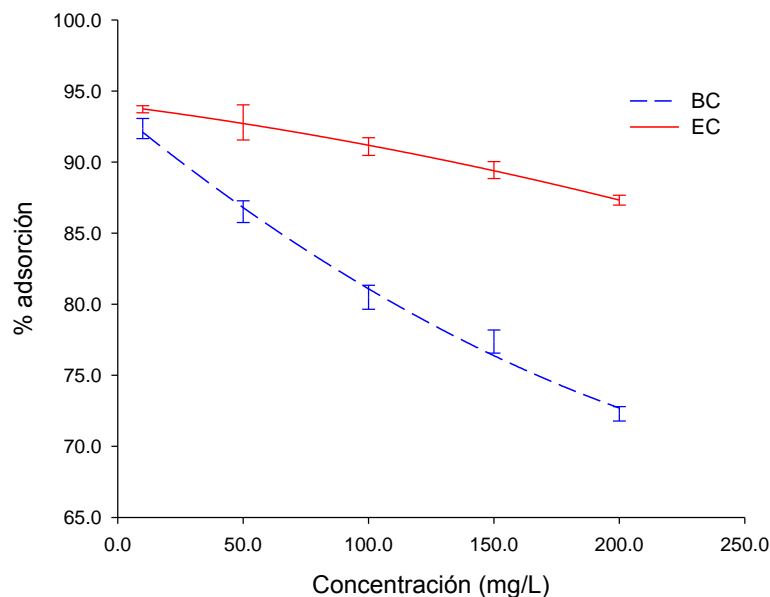
Es importante mencionar que aunque no es posible elucidar totalmente los mecanismos de adsorción implicados en ambos sistemas, sí es posible sugerir los mecanismos limitantes de la cinética, en ambos procesos. Por lo tanto basados en los resultados obtenidos, se puede decir que presumiblemente la adsorción de fosfatos en borra de café y exoesqueleto de camarón podría estar controlada por la combinación de quimisorción y difusión intrapartícula.

Este comportamiento está de acuerdo con lo reportado por Chen et al. [83] en su estudio de remoción de fosfatos con caparazón de ostras modificadas hidrotérmicamente y por Gan et al. [122] utilizando palygorskita tratada térmicamente.

### 3.3.4 Efecto de la concentración inicial de fosfatos

En la Figura 3-14 se muestra que el porcentaje de adsorción disminuye con el incremento en la concentración inicial para los dos bioadsorbentes, pero teniendo un mayor efecto en BC, encontrándose una disminución en el rango de 92-76 %. Mientras que para EC la disminución fue del 94-87 %, como se presenta en la Tabla 3-10. Este comportamiento tal vez sea debido a que el BC presenta una menor área superficial, como se mostró en la Tabla 3-1.

**Figura 3-14:** Efecto de la concentración inicial en la adsorción de fosfatos (0,5 % p/v) (a) pH 2,0 y 6h para BC, (b) pH 6,0 y 12 h para EC.



Oliveira et al. [64] exponen que el hecho que se de una mayor adsorción a bajas concentraciones, es un indicativo que la adsorción ocurre principalmente en la superficie del adsorbente. A medida que aumenta la concentración, el proceso de adsorción ocurrirá en dos etapas, la primera en la superficie del adsorbente (rápida) y la segunda (lenta) en los poros del adsorbente, como ya se expuso en el análisis cinético.

Un comportamiento similar respecto a la disminución en la adsorción con el aumento de la concentración inicial, ha sido reportado por otros estudios de adsorción de fosfatos empleando cenizas volantes [52] y para la remoción de otros contaminantes empleando bioadsorbentes lignocelulósicos y quitinosos [92].

**Tabla 3-10:** Efecto de la concentración inicial en la adsorción de fosfatos.

Concentración inicial (mg/L)	BC (%)	EC (%)
10,0	92,36 ± 0,71	93,72 ± 0,25
50,0	86,51 ± 0,77	92,79 ± 1,24
100,0	80,49 ± 0,84	91,10 ± 0,62
150,0	77,37 ± 0,81	89,44 ± 0,59
200,0	72,29 ± 0,51	87,32 ± 0,35

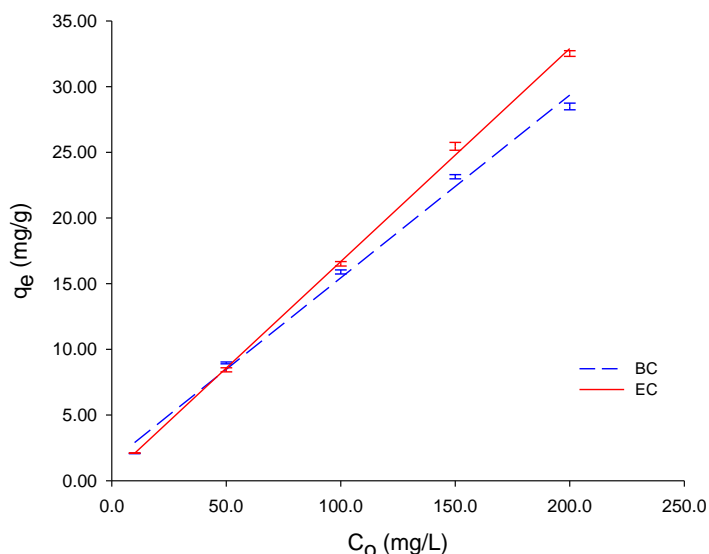
Sin embargo en la Figura 3-15, se observa que el aumento en la concentración inicial conduce a un incremento en la cantidad adsorbida por gramo de bioadsorbente. Este comportamiento puede ser debido a que a bajas concentraciones la cantidad de iones fosfato por área de bioadsorbente es menor que a altas concentraciones, es decir, la

relación de sitios activos superficiales y la cantidad total de iones fosfato es alta y por lo tanto todos los aniones pueden interactuar más fácilmente con estos sitios activos en el bioadsorbente y ser por lo tanto removidos de la solución.

Este comportamiento también puede ser atribuido a un incremento en la fuerza motriz, dado por el gradiente de concentración [66], el cual supera la resistencia de la transferencia de masa entre el bioadsorbente y el medio de adsorción [78,90], dado por el incremento en la velocidad de difusión de los iones fosfato.

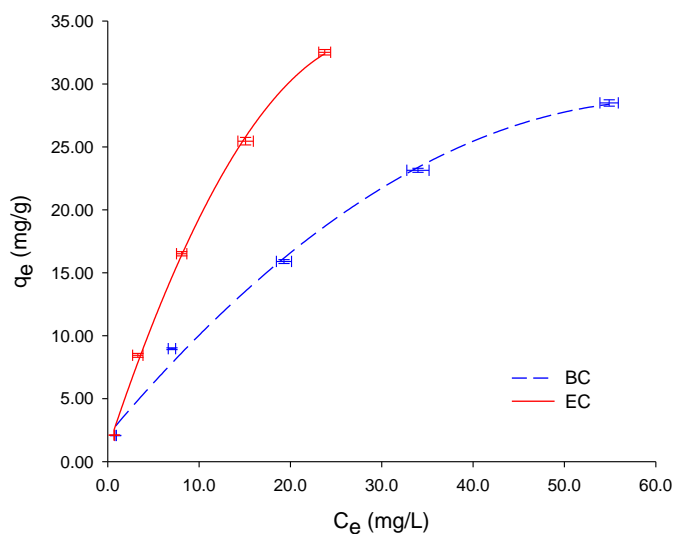
Resultados similares también fueron observados por Mendoza [9] al trabajar con el sistema Pb (II)-carbón activado, por Chen et al. [83] al trabajar con conchas de ostras y por Ugurlu et al. [52] empleando cenizas volantes, para la remoción de fosfatos.

**Figura 3-15:** Capacidad de adsorción de fosfatos como función de la concentración inicial (a) pH 2,0 y 6h para BC, (b) pH 6,0 y 12 h para EC.



En la Figura 3-16, se presentan las isotermas de adsorción, cuyo comportamiento indica la favorabilidad para la adsorción [64], dado que la capacidad de adsorción se incrementa con el aumento de la concentración de equilibrio de los iones fosfato. Este comportamiento puede explicarse si se considera la saturación progresiva de la monocapa de adsorción de cada partícula de bioadsorbente, donde a medida que la concentración inicial aumenta, una mayor cantidad de moléculas se van adhiriendo a la superficie saturándola progresivamente hasta un valor constante, correspondiente a la capacidad máxima de adsorción [32].

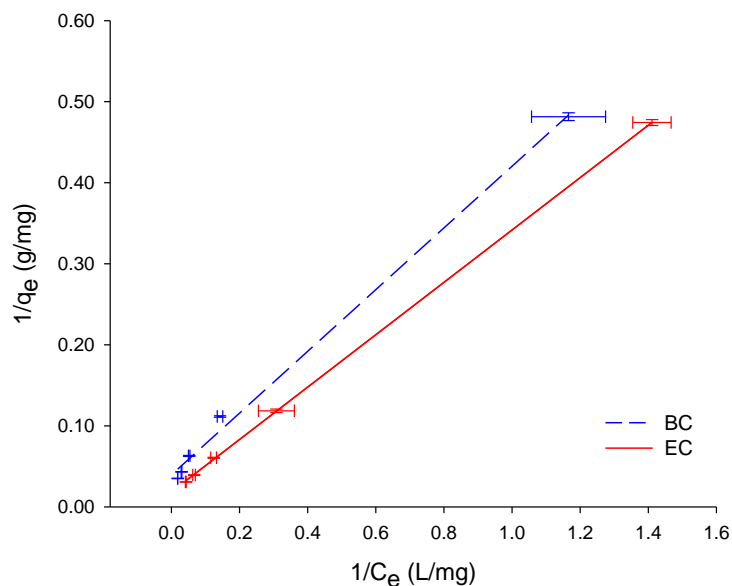
**Figura 3-16:** Isotermas de adsorción de fosfatos (a) pH 2,0 y 6h para BC, (b) pH 6,0 y 12 h para EC.



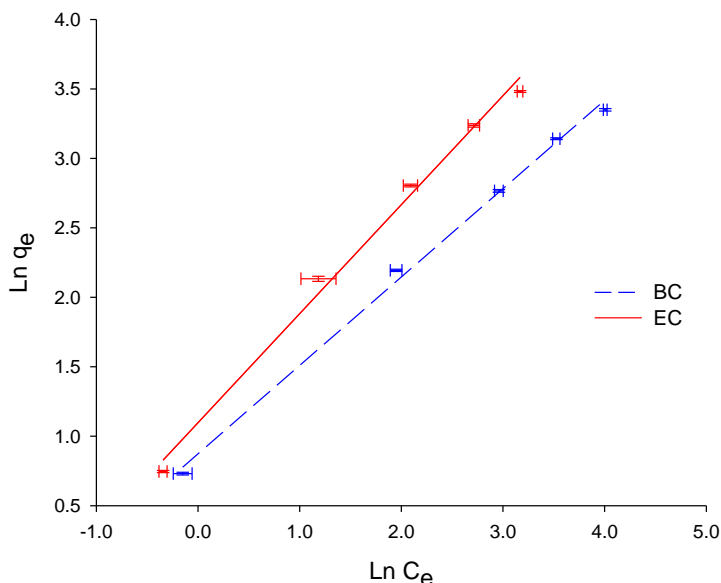
#### ▪ **Análisis del estudio de equilibrio**

De igual forma como se dijo en el análisis cinético, se busca seleccionar un modelo matemático que describa o permita elucidar el proceso que se está llevando a cabo. Para esto se aplicaron los modelos de Langmuir y Freundlich. En la Figura 3-17 se muestra el ajuste de los datos al modelo de Langmuir y en la Figura 3-18 al modelo de Freundlich.

**Figura 3-17:** Ajuste experimental de los datos al modelo de Langmuir.





**Figura 3-18:** Ajuste experimental de los datos al modelo de Freundlich.

Los parámetros obtenidos de la aplicación de estos modelos se presentan en la Tabla 3-11, donde se observa que el ajuste de los datos experimentales obedece tanto al modelo de Langmuir como al de Freundlich. La aplicabilidad de ambos modelos, implica que la adsorción se presenta en monocapa y exhibe condiciones de superficie heterogénea que existen conjuntamente bajo las condiciones experimentales empleadas, indicando que la adsorción de fosfatos es probablemente compleja, involucrando más de un mecanismo, como se evidenció en el análisis cinético.

Así mismo se observa que los datos de equilibrio para EC están ligeramente mejor representados por el modelo de Langmuir ( $r^2 = 0,999$ ), indicando que en este predomina la cobertura en monocapa. Este resultado es similar al encontrado en estudios de adsorción sobre otros residuos quitinosos [68,118].

Por su parte la superficie de la borra de café presenta heterogeneidad, debido a los procesos físico-químicos previos, como la tostación [81], además de la presencia de compuestos orgánicos con diversidad de grupos funcionales como se mostró en la sección 3.1.4, en el análisis infrarrojo. Esto evidenciaría que la función adsorbente no es solo de la celulosa, sino en conjunto con los componentes residuales que quedan en la borra y que intervienen en el proceso de adsorción, proporcionando una variedad de sitios de anclaje [81], estando de acuerdo con el modelo de Freundlich.

También se evidencia que los valores de  $n$  indican que la remoción de fosfatos por los bioadsorbentes fue preferencial y espontánea [83] y los valores de  $R_L$  encontrados confirman que los materiales estudiados en este trabajo favorecen la adsorción de fosfatos en solución acuosa.

Por otro lado, sin importar cuál es el modelo que mejor ajusta los resultados, si se comparan los valores de  $q_{\text{máx}}$ , se observa que el exoesqueleto de camarón (54,23 mg/g) presenta un valor superior al determinado para la borra de café (25,22 mg/g), implicando una mayor capacidad de adsorción para los iones fosfato. Esto puede ser debido en parte a la mayor área superficial del primer material respecto del último (ver Tabla 3-1).

**Tabla 3-11:** Parámetros de equilibrio para la adsorción de fosfatos con borra de café y exoesqueleto de camarón.

Modelo	Parámetro	BC	EC
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	25,22	54,23
	$K_L$ (L/mg)	0,104	0,0575
	$R_L$	0,046	0,085
	$r^2$	0,996	0,999
Freundlich	$K_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	2,39	3,00
	$n$	1,57	1,27
	$r^2$	0,997	0,993

En la Tabla 3-12 se presenta una comparación de la capacidad de adsorción en monocapa de bioadsorbentes similares o con otros adsorbentes de fosfatos, que se encuentran reportados en la literatura. Es claro que la borra de café y el exoesqueleto de camarón presentan importantes capacidades de adsorción e incluso superiores a las reportadas en trabajos similares, particularmente con EC.

**Tabla 3-12:** Parámetros de equilibrio para la adsorción de diversos contaminantes con bioadsorbentes.

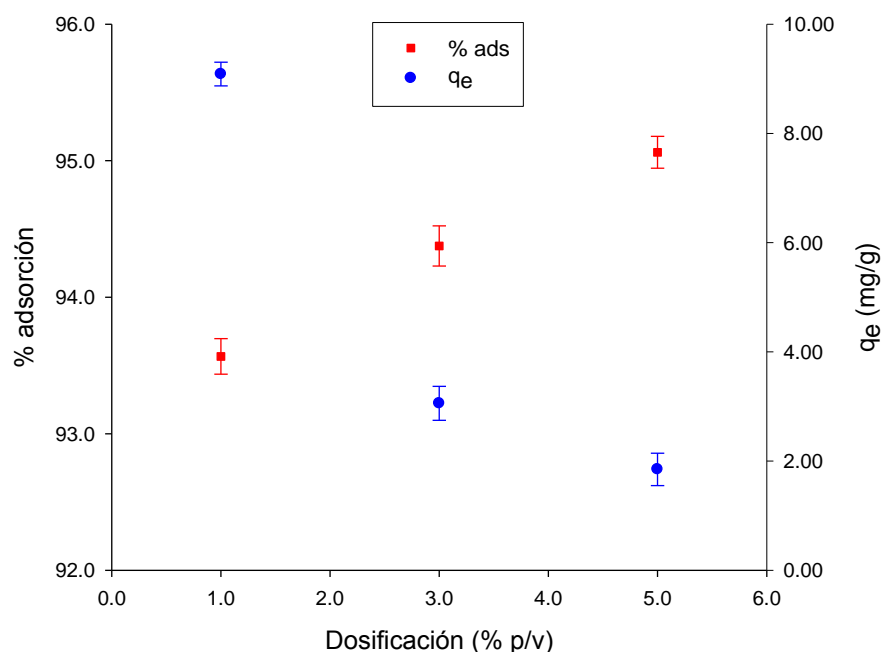
Adsorbente	Adsorbato	Condiciones experimentales				% ads	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$r^2$	Ref.
		Dosis (g/L)	pH	T (°C)	C (mg/L)				
Borra de café	AM	5,00	5	25	50-500	95,0	18,73	0,964	[66]
Borra de café	VM	1,00	7	30	12,5-100	99,2	0,65	0,989	[82]
Borra de café	Pb (II)	1,50	4	25	10	99,2	53,04	0,790	[81]
Cascarilla de café	Cr (VI)	10,0	2	25	10-100	99,0	44,95	NR	[63]
Cascarilla de café	AM	15,0	8	30	50-500	96,0	90,09	0,998	[64]
Quitina	Zn (II)	1,0	4,5	40	10-300	18,9	9,56	0,990	[78]
Ceniza volante	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	8,0	3	20	2,5-10	NR	18,90	0,969	[116]
Aserrín	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,5	7,5	25	80-400	NR	47,61	0,612	[59]
Ostra modificada	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	25	7	23	3-25	> 95	0,722	0,993	[83]
Escoria alto horno	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	16	10	22	2,5	> 84	0,593	0,902	[56]
Lodo seco al aire	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	16	7	22	2,5	> 90	0,674	0,897	[56]

### 3.3.5 Efecto de la dosificación de bioadsorbente

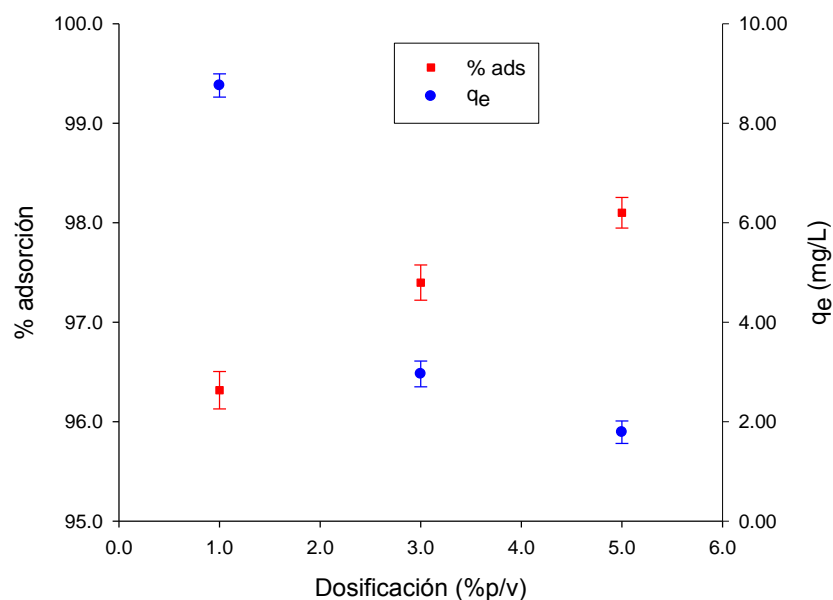
En las Figuras 3-19 y 3-20 se aprecia que a medida que se incrementa la cantidad de bioadsorbente empleado, se aumenta el porcentaje de adsorción hasta alcanzar un valor de 95,06 % para BC y de 98,10 % para EC, como se presenta en la Tabla 3-13.

Como se evidencia, la eficiencia de la adsorción de los fosfatos por los bioadsorbentes depende de la cantidad de material que esté en contacto con la solución. Este comportamiento puede ser explicado si se tiene en cuenta que un aumento en la cantidad de bioadsorbente está asociado con un incremento del área superficial y esta a su vez con una mayor disponibilidad de sitios activos de adsorción [64] de iones fosfato. De igual forma, la cantidad de iones fosfato adsorbidos por unidad de masa de bioadsorbente disminuye con este incremento de masa, debido a la reducción en el área superficial efectiva [66].

**Figura 3-19:** Efecto de la dosificación en la adsorción de fosfatos sobre BC ( $C_0$  10,0 mg/L; 6 h; pH 2,0).



**Figura 3-20:** Efecto de la dosificación en la adsorción de fosfatos sobre EC ( $C_0$  10,0 mg/L; 12 h; pH 6,0).



**Tabla 3-13:** Efecto de la dosificación en la adsorción de fosfatos.

Dosificación (% p/v)	BC (%)	EC (%)
1,0	93,57 ± 0,33	96,32 ± 0,29
3,0	94,38 ± 0,21	97,40 ± 0,18
5,0	95,06 ± 0,12	98,10 ± 0,15

En estas mismas gráficas se evidencia un comportamiento contrario al observado con el porcentaje de adsorción, donde se presenta una disminución en la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) al aumentar la dosificación de bioadsorbente. Según lo indican Driss [74] y Bhattacharyya et al. [120], esto se puede explicar con tres hipótesis:

- Los sitios activos no se encuentran saturados todavía durante el proceso.
- Se puede dar la aglomeración de los sitios de adsorción, lo que resulta en una disminución de la superficie total del bioadsorbente disponible y en un aumento en la longitud de la trayectoria difusional.
- Las interacciones de las partículas de bioadsorbente pueden provocar la desorción del adsorbato.

Un comportamiento similar para el efecto de la dosificación en la adsorción de fosfatos se ha reportado para otro tipo de adsorbentes [53].

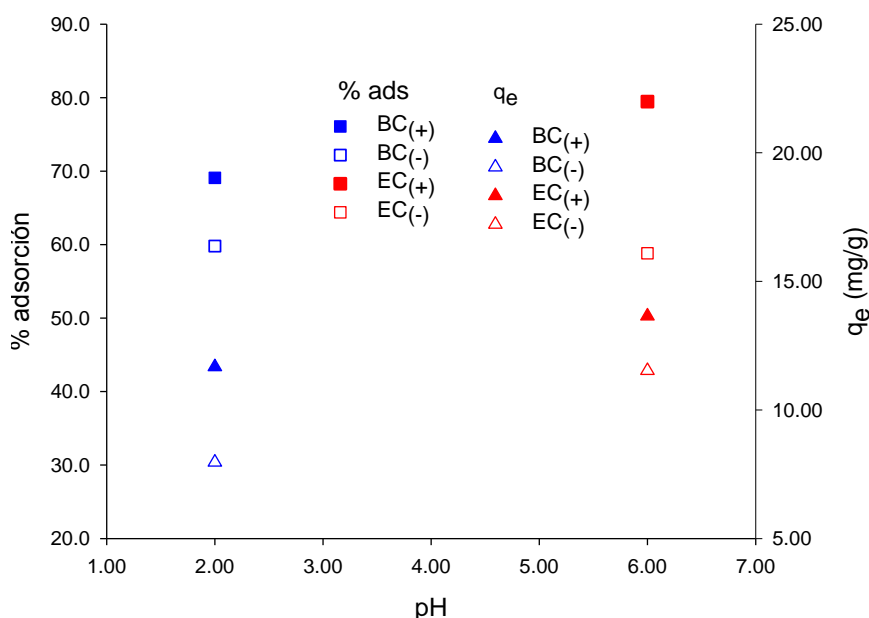
### 3.3.6 Efecto de la presencia de calcio

Con el fin de determinar el papel que juega el calcio en la adsorción e fosfatos se procedió a realizar este ensayo, bajo las mismas condiciones establecidas en el ensayo de pH. En la Figura 3-21, se evidencia el efecto que tiene la presencia de calcio en los bioadsorbentes, mostrándose una disminución en la adsorción sobre BC de 69-60 % y sobre EC de 79-59 %, así como en la capacidad de adsorción en ambos materiales. Estos resultados se presentan en la Tabla 3-14.

De hecho, según los resultados se muestra que la remoción de calcio tiene un mayor efecto en el exoesqueleto de camarón, dado su mayor contenido en calcita, como se ha reportado en bioadsorbentes similares [92,123]. Así mismo, como se presenta en la Tabla 3-4, se observa una disminución en el contenido de calcio luego de la adsorción.

En el estudio realizado por Ugurlu et al. [52] empleando cenizas volantes se sugiere que la remoción de fosfatos depende de la disolución de los iones Ca presentes en la muestra, mostrando que la remoción va acompañada por un decrecimiento en la concentración del calcio. Esto unido a los resultados obtenidos podrían sugerir que la fijación de los iones fosfatos es llevado a cabo principalmente por los iones Ca en el exoesqueleto de camarón.

**Figura 3-21:** Efecto del calcio en la adsorción de fosfatos a pH 2,0 para BC y pH 6,0 para EC ( $C_0$  100,0 mg/L; 0,5 % p/v; 3 h). Los símbolos (+) y (-) indican las muestras antes y después de la extracción del calcio, respectivamente.

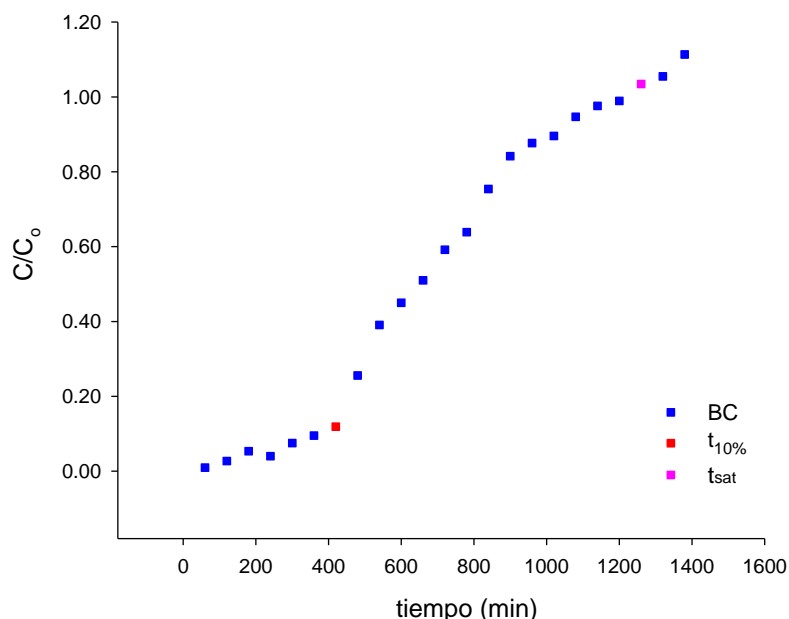


**Tabla 3-14:** Efecto del calcio en la adsorción de fosfatos.

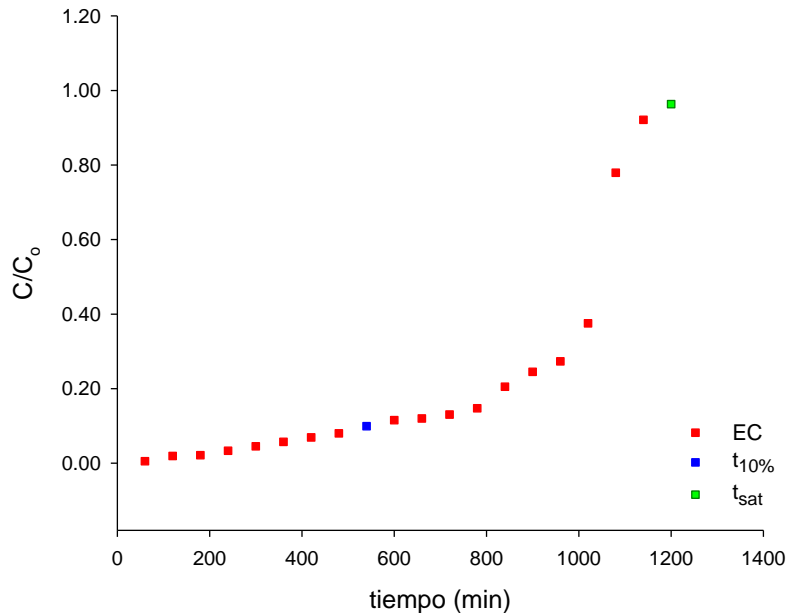
Parámetro	BC (pH 2,0)		EC (pH 6,0)	
	Con	Sin	Con	Sin
% ads	69,09 ± 0,69	59,81 ± 0,30	79,46 ± 0,54	58,82 ± 0,73
q <sub>e</sub> (mg/g)	11,68 ± 0,11	7,96 ± 0,17	13,64 ± 0,06	11,53 ± 0,10

### 3.4 Ensayos de adsorción en modo continuo

En las Figuras 3-22 y 3-23, se presentan las curvas de ruptura de los ensayos en columna con borra de café y exoesqueleto de camarón. Puede observarse claramente la diferencia entre ambos bioadsorbentes, dadas sus respectivas curvas, aunque su comportamiento sea similar. El punto indicado como  $t_{10\%}$ , es el tiempo de servicio o ruptura cuando la concentración del efluente alcanza el 10% de  $C_o$  y el punto  $t_{sat}$  es el tiempo en el cual se da la saturación o el agotamiento de la columna, por lo tanto la concentración del efluente es igual a la del afluente. En la Figura 3-22, correspondiente a la curva de ruptura de BC, se evidencia que una vez alcanzado el punto de saturación a 1260 minutos, se produce un aumento en la concentración de fosfatos en el efluente. Este incremento por sobre la concentración de alimentación puede deberse a que parte de los iones fosfato previamente adsorbidos se desorben. Esta desorción se debe a que una vez que el adsorbente se encontró completamente saturado con los fosfatos, la solución de alimentación actúa como un agente regenerador.

**Figura 3-22:** Curva de ruptura para la adsorción de fosfatos en BC ( $C_o = 10,0$  mg/L,  $Z = 10$  cm,  $\Phi_v = 10,01$  mL/h, pH 2,0)

**Figura 3-23:** Curva de ruptura para la adsorción de fosfatos en EC ( $C_o = 10,0$  mg/L,  $Z = 10$  cm,  $\Phi_v = 9,98$  mL/h, pH 6,0)



Los parámetros hallados de las curvas de ruptura se presentan en la Tabla 3-14. Como se observa, la mayor capacidad de adsorción se encuentra para EC y a su vez presenta el mayor tiempo de ruptura (540 min), lo cual podría ser la razón para los mejores resultados. También se evidencia que la capacidad de las columnas empacadas con BC ( $q_b = 11,83$  mg/g) y EC ( $q_b = 17,53$  mg/g) es menor que en los experimentos en modo discontinuo (25,22 mg/g y 54,23 mg/g, respectivamente).

**Tabla 3-15:** Capacidad de adsorción de fosfatos en modo continuo ( $C_o = 10,0$  mg/L,  $C/C_o = 0,1$ ).

Muestra	$V_b$ (mL)	$t_{10\%}$ (min)	$V_{sat}$ (mL)	$t_{sat}$ (min)	$q_b$ (mg/g)
BC	230,29	360	210,26	1260	11,83
EC	199,60	540	199,60	1200	17,53

Si bien es cierto que estos valores concuerdan con la tendencia observada en los ensayos tipo batch, los valores obtenidos son considerablemente más bajos. Esto se debe principalmente al hecho de que en sistemas agitados las partículas sólidas se mueven libre y rápidamente en la solución, aumentando la concentración de fosfatos en las cercanías de la superficie e incrementando la difusión del soluto desde la capa límite a la superficie del bioadsorbente, favoreciendo la interacción con los sitios activos [88]. En sistemas de lecho fijo, como el que se presenta en las columnas, la solución de fosfatos pasa continuamente a través del bioadsorbente, por lo que su contacto es mínimo, es decir, no se alcanza el equilibrio, por lo tanto el flujo utilizado en las columnas

puede no proveer el tiempo de contacto necesario para que los iones fosfato se distribuyan a través de toda el área superficial del bioadsorbente [29,41].

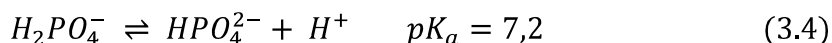
Cabe notar que también es difícil controlar las condiciones en la columna para que exista una carga máxima de fosfatos en el adsorbente, debido a que pueden presentarse variaciones en el flujo y efectos de acanalamiento en la columna, como lo reporta Cortés en su estudio [2]. Sumado a esto, se evidencia la pérdida de presión conforme avanza el ensayo y se produce el apelmazamiento del sólido, particularmente en la columna EC, lo cual disminuye la velocidad del proceso y complica la descarga de la columna, así como lo indica Ortega [124] en su estudio de diseño y construcción de una columna de sepiolita.

Por ello, los procesos tipo batch proporcionan una mejor interacción entre los iones y el bioadsorbente que en los sistemas en columna, por esta razón existe una disminución significativa de las capacidades de adsorción en las columnas.

### 3.5 Propuesta para el mecanismo de adsorción

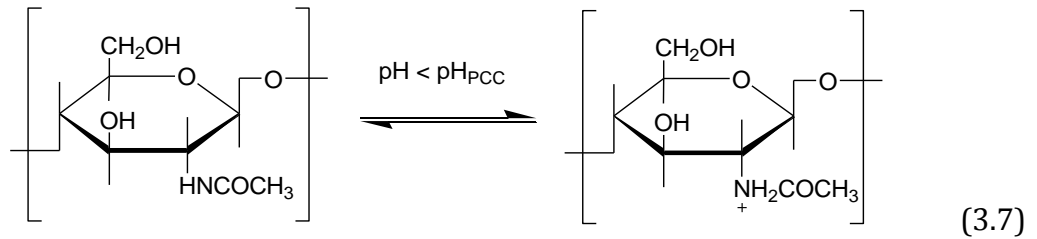
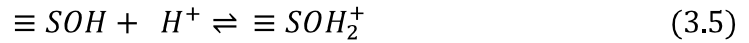
Basado en los diferentes resultados del estudio se proponen a continuación los mecanismos para la remoción de fosfatos empleando los dos bioadsorbentes estudiados. Como se mencionó anteriormente el proceso es descrito por más de un mecanismo de adsorción.

En solución acuosa el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  es disuelto, con lo cual se disocia y queda como la especie aniónica  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (ecuación 3.3), que a su vez por el efecto del pH puede desprotonarse dando lugar a la especie  $\text{HPO}_4^{2-}$  (ecuación 3.4). Sin embargo en el rango de pH trabajado se encontrará una mezcla de ambas especies en solución, como se mostró en el diagrama de distribución de especies en la Figura 1-1.

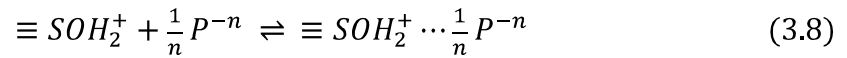


En efecto, la adsorción de los iones fosfato es en parte debida a la presencia de grupos hidroxilo y amino en la superficie de los bioadsorbentes. Como ya se mencionó anteriormente en el documento, cuando el pH se encuentra por debajo del PCC estos grupos se encuentran protonados [84,125], como se presenta en la ecuaciones 3.5-3.7. Esto muestra que a bajos valores de pH, la superficie adquiere carga positiva y por lo tanto tiene una mayor afinidad por los aniones fosfato. Sin embargo, la magnitud de la carga positiva disminuye con el incremento del pH, conduciendo a una disminución en la adsorción de fosfatos.

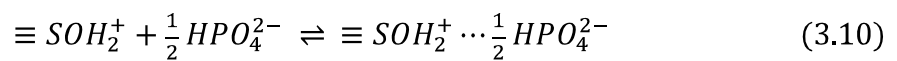
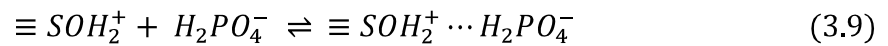


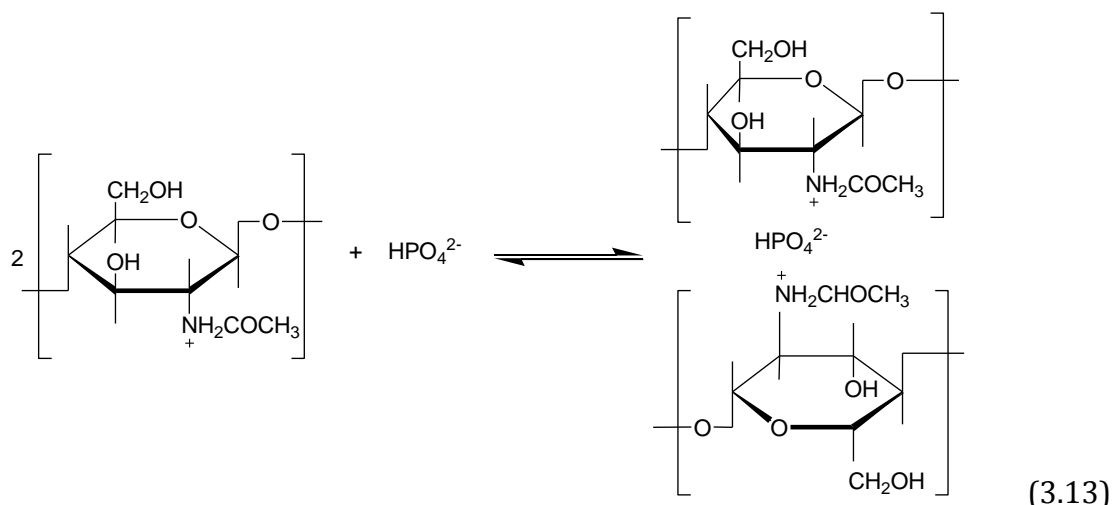
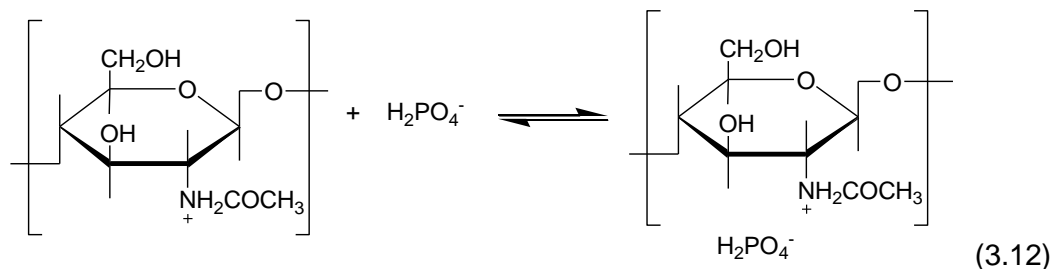


Teniendo en cuenta esto, el proceso de adsorción procede debido a la atracción electrostática entre las especies cargadas. Mustafa et al. [126] en su estudio, proponen que el valor de  $n$  obtenido del modelo de Freundlich, está relacionado con la estequiometría de la adsorción, asumiendo que esta toma la forma que se presenta en la ecuación 3.8.



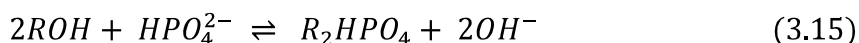
Donde  $n$  representa la carga de los aniones fosfato, adsorbidos en los bioadsorbentes. Si tomamos esto en cuenta y retomando la Tabla 3-11, tenemos que los valores varían entre 1 y 2, lo cual probablemente representa que ambos  $H_2PO_4^-$  y  $HPO_4^{2-}$  son adsorbidos por los bioadsorbentes, como se muestra en las ecuaciones 3.9-3.13.



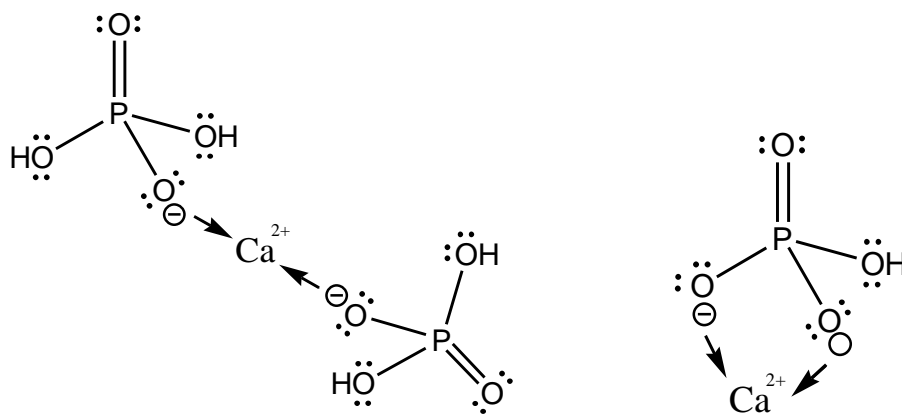


Es interesante notar, que en el caso de la borra de café aparentemente se da la preferencia por la especie  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $n \sim 2$ ), de la forma en que se muestra en la ecuación 3.10, aunque la concentración de la especie  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sea prácticamente nula a pH 2. Por lo tanto se podría decir que esta suposición no es válida por lo menos en el caso de la borra de café. Sin embargo cuando se tiene un mayor valor de pH, como en el caso del exoesqueleto de camarón, el número de grupos  $\equiv\text{SOH}_2^+$  podría disminuir, conduciendo a la preferencia de la especie monovalente  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Cabe notar que las ecuaciones 3.9 y 3.10 son representativas de la formación de un complejo de esfera externa [126].

Otro de los mecanismos propuestos puede ser descrito en términos de un mecanismo de intercambio de ligandos [80,116], el cual conduce a la formación de complejos de esfera interna [126], produciendo un incremento en el valor de pH inicial, debido a la liberación de iones  $\text{OH}^-$  del bioadsorbente, como se evidencia en las ecuaciones 3.14 y 3.15 y experimentalmente en el ensayo del efecto del pH inicial. Por lo tanto esto confirma que tal mecanismo opera en parte, para la adsorción de fosfatos en la superficie.



**Figura 3-24:** Mecanismo propuesto para la adsorción de fosfatos por formación de pares iónicos con el calcio.



Igualmente, en el caso del exoesqueleto de camarón, la adsorción combinada del  $\text{Ca}^{2+}$  y los iones fosfato como el par iónico  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  o  $\text{CaHPO}_4$  se ha propuesto como un posible mecanismo de adsorción [37,127]. En él, las dos cargas residuales positivas del ión  $\text{Ca}^{2+}$  son compensadas por un ión  $\text{HPO}_4^{2-}$  o por dos iones  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  como se muestra en la Figura 3-24.



## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

Como se demostró, la remoción de fosfatos en solución acuosa depende en gran medida del pH del medio, del tiempo de contacto, de la concentración inicial y de la dosificación del bioadsorbente.

El pH se considera el factor limitante del proceso, dado que influye en el estado iónico del fosfato y en la carga superficial de los bioadsorbentes. En este estudio la adsorción se vio favorecida en los intervalos inferiores a los respectivos puntos de carga cero de la borra de café ( $3,77 \pm 0,22$ ) y el exoesqueleto de camarón ( $7,88 \pm 0,16$ ).

El porcentaje de adsorción de la borra de café se vio favorecido con la disminución del pH de la solución. Este comportamiento se atribuye a las interacciones electrostáticas entre los aniones fosfato en solución y la carga superficial positiva del bioadsorbente.

Para la borra de café se obtuvo una remoción de fosfatos del  $95,06 \pm 0,12$  % a pH 2,0; un tiempo de contacto de 6 horas, una concentración de 10,0 mg P-PO<sub>4</sub>/L y una dosificación del 5 %p/v de bioadsorbente. Mientras que para el exoesqueleto de camarón, la remoción fue del  $98,10 \pm 0,15$  % a pH 6,0; un tiempo de contacto de 12 horas, una concentración de 10,0 mg P-PO<sub>4</sub>/L y una dosificación del 5,0 %p/v de bioadsorbente.

Los espectros infrarrojos de los bioadsorbentes analizados muestran la naturaleza altamente compleja de los mismos, debido a la gran cantidad de grupos funcionales superficiales. Se encontró que los principales grupos funcionales presentes en los bioadsorbentes son OH, C=O, NH<sub>2</sub> y amida, que pueden ser responsables también del proceso de adsorción.

Como se mencionó anteriormente, que aunque no es posible elucidar totalmente los mecanismos de adsorción implicados en ambos sistemas, los resultados obtenidos sugieren que presumiblemente el proceso de adsorción de fosfatos en la borra de café y el exoesqueleto de camarón puede estar controlado por la combinación de más de un mecanismo, siendo estos la quimisorción y la difusión intrapartícula, mostrándose más importantes en el proceso de adsorción que tiene lugar en el exoesqueleto de camarón.

La adsorción de iones fosfatos en la borra de café puede darse por la formación de complejos de esfera externa con los grupos cargados positivamente en la superficie de este, teniendo poco efecto en el punto de carga cero de la borra de café durante la adsorción. Mientras que en el exoesqueleto de camarón puede darse un mecanismo de intercambio de ligandos, el cual conduce a la formación de complejos de esfera interna, produciendo a su vez un incremento en el valor de pH, debido a la liberación de iones  $\text{OH}^-$  del bioadsorbente.

La caracterización realizada por FRX mostró que el exoesqueleto tiene un contenido importante de calcio, el cual también puede favorecer la interacción con los iones fosfato por medio de la formación de pares iónicos.

En cuanto al equilibrio del proceso, se evidencia que los datos se ajustan bien a los modelos de Langmuir y Freundlich ( $r^2 > 0,99$ ), para el intervalo de concentraciones estudiado, implicando que la adsorción se presenta en monocapa y exhibe condiciones de superficie heterogénea que existen conjuntamente bajo las condiciones experimentales empleadas. Sin embargo, se observa que el proceso para EC está ligeramente mejor representado por el modelo de Langmuir ( $r^2 = 0,999$ ), indicando que en este predomina la cobertura en monocapa. Y que el proceso para BC está mejor representado por el modelo de Freundlich, dado por la mayor heterogeneidad del material asociado a los procesos físico-químicos previos a los que es sometido. La máxima capacidad de adsorción para la borra de café fue de 25,22 mg/g y para el exoesqueleto de camarón fue de 54,23 mg/g.

Los análisis de las isotermas demuestran que los bioadsorbentes presentan baja área superficial, donde se puede asumir que mucha de la estructura interna en las muestras consiste en mesoporos y prácticamente carecen de microporosidad. Sin embargo se evidencia una mayor porosidad en el exoesqueleto de camarón, que puede correlacionarse con la mayor capacidad de adsorción observada en este bioadsorbente.

Los ensayos de adsorción en columnas empacadas con borra de café y exoesqueleto de camarón, presentaron tiempos de ruptura a 360 min para BC y 540 min para EC, con valores máximos de remoción de 11,83 mg/g y de 17,53 mg/g, respectivamente. Sin embargo se evidencia una reducción significativa en la capacidad de adsorción de los experimentos en columna comparado con el reportado a partir de la isoterma de Langmuir en los ensayos en modo discontinuo.

En general, se puede afirmar que los bioadsorbentes empleados en este estudio pueden ser empleados eficientemente para la eliminación de fosfatos de efluentes acuosos, en comparación con otros residuos de características similares. Sin embargo, se requieren más estudios para entender mejor el mecanismo de adsorción de los iones fosfato y así comprobar la viabilidad de una posible aplicación a escala industrial del proceso, en cuanto al saneamiento de efluentes y a la conservación del medio ambiente.

## 4.2 Recomendaciones

- Evaluar la influencia de la temperatura, tamaño de partícula y presencia de otros iones, en el proceso de adsorción sobre estos bioadsorbentes.
- Investigar más a fondo sobre la adsorción en columna, variando sus condiciones y aplicando los modelos matemáticos.
- Hacer los ensayos de desorción, con el fin de corroborar los mecanismos planteados y determinar las condiciones de regeneración de los bioadsorbentes utilizados.
- Hacer la activación tanto física como química de los materiales estudiados con el fin de evidenciar el efecto de esta en la remoción de iones fosfatos.





# Bibliografía

1. Pastor Alcañiz, L. Estudio de la precipitación y recuperación del fósforo presente en las aguas residuales en forma de estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Universidad Politécnica de Valencia, 2008, p. 295.
2. Cortés Martínez, R. Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol, Universidad Autónoma del Estado de México, 2007, p. 203.
3. *Decreto Número 475 de 1998. Por el cual se expiden normas técnicas de calidad del agua potable*; Ministerio de Salud: Colombia; Vol. 1998, pp. 1–23.
4. *NTC 813. Normas oficiales para la calidad del agua Colombia*; ICONTEC: Colombia; pp. 1–13.
5. *Decreto Número 2811 del 18 de diciembre de 1974. Por el cual se dicta el Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente*; Ministerio de Medio Ambiente: Colombia, 1974; pp. 1–57.
6. *Resolución 0451 del 5 de marzo de 2010. Por el cual se regulan los contenidos máximos de fósforo en detergentes*; Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial: Colombia, 2010; pp. 1–4.
7. Roy-Poirier, A. Bioretention for phosphorus removal: Modelling stormwater quality improvements, Queen's University, 2009, p. 272.
8. Faria, P.; Órfão, J.; Pereira, M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research* **2004**, 38, 2043–2052.
9. Mendoza Colina, E. J. Remoción de Pb (II) de soluciones mediante carbón activado: experimentos en lotes, Universidad Nacional de Colombia- Universidad del Magdalena, 2007, p. 51.
10. Leyva, R.; Flores, J.; Díaz, P.; Berber, M. Adsorción de cromo (VI) en solución acuosa sobre fibra de carbón activado. *Información Tecnológica* **2008**, 19, 27–36.

11. Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; Kumar, V. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, 125, 211–220.
12. Attia, A.; Girgis, B.; Fathy, N. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Batch and column studies. *Dyes and Pigments* **2008**, 76, 282–289.
13. Guo, Y.; Yang, S.; Fu, W.; Qi, J.; Li, R.; Wang, Z.; Xu, H. Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Dyes and Pigments* **2003**, 56, 219–229.
14. Tan, I.; Ahmad, A.; Hameed, B. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination* **2008**, 225, 13–28.
15. Jaramillo, G.; Zapata, L. Aprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos en Colombia, Universidad de Antioquia, 2008, p. 116.
16. Fuentes Siegmund, B. S. Evaluación de la disponibilidad de fósforo durante el proceso de degradación aerobia de la excreta de bovino y su aplicación en un suelo de origen volcánico, Universidad de la Frontera, 2009, p. 119.
17. Puigdomenech, I. Programa MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) 2004.
18. 4500-P D. Phosphorus. In *Standard methods for examination of water and wastewater*, 21st, Ed.; American Public Health Association, American Works Association, Water Environment Federation. APHA/AWWA: Washington, D. C., 2005; pp. 4–146 \_ 4–154.
19. NMX-AA-029-SCFI-2001. *Análisis de aguas: Determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba*; Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales: México, 2001; pp. 1–16.
20. Morse, G.; Lester, J.; Perry, R. *The economic and environmental impact of phosphorus removal from wastewater in the european community*; Centre Européen D'Etudes des Polyphosphates E.V.: London, 1993; p. 101.
21. González Torres, A. del P. Evaluación de la carga de fósforo al río Bogotá relacionado con el uso de detergentes en la capital, Universidad de los Andes, 2005, p. 106.
22. Galarneau, E.; Gehr, R. Phosphorus removal from wastewaters: Experimental and theoretical support for alternative mechanisms. *Water Research* **1997**, 31, 328–338.
23. *Decreto Número 1594 de 1984. Usos el agua y residuos líquidos*; Ministerio de Agricultura: Colombia, 1984; pp. 1–52.

24. Acuerdo Número 43 del 17 de octubre de 2006. Por el cual se establecen los objetivos de calidad del agua para la cuenca del río Bogotá a lograr en el año 2020; Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca: Colombia, 2006; pp. 1–16.
25. Morse, G.; Brett, S.; Guy, J.; Lester, J. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *The Science of The Total Environment* **1998**, 212, 69–81.
26. Khadhraoui, M.; Watanabe, T.; Kuroda, M. The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity. *Water Research* **2002**, 36, 3711–3718.
27. Uzun, H.; Aksakal, O.; Yildiz, E. Copper(II) and zinc(II) biosorption on *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 161, 1040–1045.
28. Farooq, U.; Kozinski, J.; Khan, M.; Athar, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents: A review of the recent literature. *Bioresource Technology* **2010**, 101, 5043–5053.
29. Agouborde Manosalva, L. I. Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales, Universidad de la Frontera, 2008, p. 144.
30. Ranjan, D.; Talat, M.; Hasan, S. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue “rice polish.” *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 166, 1050–1059.
31. Panda, G.; Das, S.; Guha, A. Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 164, 374–379.
32. Hormaza, A.; Suárez, E. Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas. *Revista de la Sociedad Química del Perú* **2009**, 75, 329–338.
33. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 177, 70–80.
34. Robinson, T.; Chandran, B.; Nigam, P. Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research* **2002**, 36, 2824–2830.
35. Cooper, P.; Day, M.; Thomas, V. Process options for phosphorus and nitrogen removal from wastewater. *Water and Environment Journal* **1994**, 8, 84–92.
36. Wiesmann, U.; Choi, I.; Dombrowski, E. *Fundamentals of biological wastewater treatment*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Colombia, 2007; pp. 244–253.

37. Zhao, D.; Sengupta, A. Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers. *Water Research* **1998**, *32*, 1613–1625.
38. Zhu, X.; Jyo, A. Column-mode phosphate removal by a novel highly selective adsorbent. *Water Research* **2005**, *39*, 2301–2308.
39. Onar, A.; Balkaya, N.; Akyüz, T. Phosphate removal by adsorption. *Environmental Technology* **1996**, *17*, 207–213.
40. Aksu, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry* **2005**, *40*, 997–1026.
41. Seguí, I. Valorización de la raspo de uva como bioadsorbente para la eliminación de cobre y níquel de efluentes acuosos., Universidad Politécnica de Cataluña, 2007, pp. 1–91.
42. Ho, Y.; Ng, J.; McKay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separation & Purification Methods* **2000**, *29*, 189–232.
43. Konstantinou, M.; Kolokassidou, K.; Pashalidis, I. Sorption of Cu(II) and Eu(III) ions from aqueous solution by olive cake. *Adsorption* **2007**, *13*, 33–40.
44. Sheng, P.; Ting, Y.; Chen, J.; Hong, L. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *275*, 131–41.
45. Jiuhui, Q. Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. *Journal of Environmental Sciences (China)* **2008**, *20*, 1–13.
46. Johansson, L. Substrates for phosphorus removal-potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water Research* **2006**, *40*, 23–36.
47. Karaca, S.; Gürses, A.; Ejder, M.; Açıkyıldız, M. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *277*, 257–263.
48. Sato, S. Phosphorus sorption and desorption in a brazilian ultisol: Effects of pH and organic anions on phosphorus bioavailability, University of Florida, 2003, p. 124.
49. Wisawapipat, W.; Kheoruenromne, I.; Suddhiprakarn, A.; Gilkes, R. Phosphate sorption and desorption by Thai upland soils. *Geoderma* **2009**, *153*, 408–415.
50. Wang, Q.; Li, Y. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. *Journal of Soils and Sediments* **2010**, *10*, 1159–1173.
51. Johansson, L. Blast furnace slag as phosphorus sorbents-column studies. *The Science of the Total Environment* **1999**, *229*, 89–97.

52. Ugurlu, A.; Salman, B. Phosphorus removal by fly ash. *Environment International* **1998**, *24*, 11–918.
53. Oguz, E. Sorption of phosphate from solid/liquid interface by fly ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *262*, 113–117.
54. Liu, C.; Li, Y.; Luan, Z.; Chen, Z.; Zhang, Z.; Jia, Z. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *Journal of Environmental Sciences (China)* **2007**, *19*, 1166–1170.
55. Mortula, M.; Gagnon, G. Alum residuals as a low technology for phosphorus removal from aquaculture processing water. *Aquacultural Engineering* **2007**, *36*, 233–238.
56. Mortula, M.; Gibbons, M.; Gagnon, G. Phosphorus adsorption by naturally-occurring materials and industrial by-products. *Journal of Environmental Engineering and Science* **2007**, *6*, 157–164.
57. De-Bashan, L.; Bashan, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research* **2004**, *38*, 4222–4246.
58. Gustafsson, J.; Renman, A.; Renman, G.; Poll, K. Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Research* **2008**, *42*, 189–197.
59. Benyoucef, S.; Amrani, M. Removal of phosphorus from aqueous solutions using chemically modified sawdust of Aleppo pine (*Pinus halepensis* Miller): kinetics and isotherm studies. *Environmentalist* **2011**, *31*, 200–207.
60. Pacheco, M.; Pimentel, J.; Roque, W. Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arabica* L.). *Revista Sociedad Química del Perú* **2010**, *76*, 279–292.
61. Pinzón, M.; Cardona, A. Caracterización de la cáscara de naranja para su uso como material bioadsorbente. *Revista Bistua* **2008**, *6*, 1–23.
62. Macch, G.; Marani, D.; Tiravanti, G. Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environmental Technology Letters* **1986**, *7*, 431–444.
63. Ahalya, N.; Kanamadi, R.; Ramachandra, T. Removal of hexavalent chromium using coffee husk. *Journal of Environment and Pollution* **2007**, *43*, 106–116.
64. Oliveira, L.; Franca, A.; Alves, T.; Rocha, D. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *155*, 507–512.

65. Oliveira, W.; Franca, A.; Oliveira, L.; Rocha, S. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *152*, 1073–1081.
66. Franca, A.; Oliveira, L.; Ferreira, M. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination* **2009**, *249*, 267–272.
67. Chui, V.; Mok, K.; Ng, C.; Luong, B.; Ma, K. Removal and recovery of copper (II), chromium (III), and nickel (II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. *Environment International* **1996**, *22*, 463–468.
68. An, H.; Park, B.; Kim, D. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research* **2001**, *35*, 3551–3556.
69. Evans, J.; Davids, W.; MacRae, J.; Amirbahman, A. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research* **2002**, *36*, 3219–3226.
70. Murthy, P.; Madhava, M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. *Resources, Conservation and Recycling* **2012**, *66*, 45–58.
71. Valencia, N. Manejo de residuos en la agroindustria cafetera. In *Seminario Internacional Gestión Integral de Residuos Sólidos y Peligrosos, Siglo XXI*; pp. 1–10.
72. Vassilev, S.; Baxter, D.; Andersen, L.; Vassileva, C.; Morgan, T. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* **2012**, *94*, 1–33.
73. Rodríguez Lobatón, J. A. Síntesis y caracterización de geles de carboximetilcelulosa obtenidos del pericarpio del maíz y sus potenciales aplicaciones, Universidad de Oriente, 2009, p. 60.
74. Driss Alami, S. Ben Aprovechamiento de hueso de aceituna. Biosorción de iones metálicos, Universidad de Granada, 2010, p. 251.
75. Guzmán, Z.; Eljaiek, N.; De León, T.; Madera, J.; Rodríguez, J. Estudio sector acuícola jurisdicción Cartagena. Cultivo de camarón 2004, 1–33.
76. Surmay, A.; Carrascal, M.; Díaz, F. Obtención de quitosano a partir de desechos de la industria camaronera y su aplicación en la remoción de mercurio y cianuro de aguas contaminadas. In *V Encuentro Institucional de Semilleros de Investigación*; Universidad de Cartagena: Cartagena, 2010; pp. 1–6.
77. Valenzuela Chamorro, C. L. Obtención de quitosano de pota (*Dosidicus gigas*) empleando altas dosis de radiación gamma, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2006, p. 126.

78. Nacer, N.; Uslu, G.; Cuci, Y. The adsorption of Zn (II) ions onto chitin: Determination of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters. *Adsorption Science & Technology* **2008**, 26, 333–344.
79. Dutta, P.; Dutta, J.; Tripathi, V. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific & Industrial Research* **2004**, 63, 20–31.
80. Liu, Y. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology* **2008**, 61, 229–242.
81. Angeles Villón, L. R. Isotermas de adsorción de cationes metálicos en solución acuosa mediante borra de café peruano, Universidad Nacional del Callao, 2011, p. 37.
82. Ramos Rincón, J. M. Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café, Universidad Nacional de Colombia, 2010, p. 128.
83. Chen, J.; Cai, Y.; Clark, M.; Yu, Y. Equilibrium and kinetic studies of phosphate removal from solution onto a hydrothermally modified oyster shell material. *PLoS ONE* **2013**, 8, e60243.
84. Annadurai, G.; Ling, L.; Lee, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 152, 337–346.
85. Vadivelan, V.; Kumar, K. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 286, 90–100.
86. Cheung, W.; Ng, J.; McKay, G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2003**, 78, 562–571.
87. Carro Pérez, M. Remediación de aguas con arsénico mediante mecanismos de adsorción y floculación, Universidad Nacional de Córdoba, 2009, p. 157.
88. Castellar Ortega, G. C. Remoción de Pb (II) en disolución acuosa sobre carbón activado: Experimentos en columna, Universidad Nacional de Colombia-Universidad del Magdalena, 2011, p. 45.
89. Tsai, W.; Yang, J.; Lai, C.; Cheng, Y.; Lin, C.; Yeh, C. Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology* **2006**, 97, 488–93.
90. Hameed, B.; Ahmad, A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 164, 870–875.

91. Benguella, B.; Benaissa, H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research* **2002**, *36*, 2463–2474.
92. Rae, I.; Gibb, S.; Lu, S. Biosorption of Hg from aqueous solutions by crab carapace. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164*, 1601–1604.
93. Vassilev, S.; Baxter, D.; Andersen, L.; Vassileva, C. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **2010**, *89*, 913–933.
94. Ramírez, M.; Rodríguez, A.; Alfonso, J.; Azocar, J.; Vázquez, Y.; Alfonso, L.; Peniche, C. Composición química y elementos trazas en subproductos de exoesqueletos de langosta *Panulirus argus* con posible uso agrícola. *Revista CENIC Ciencias Químicas* **2010**, *41*, 99–104.
95. Cárdenas, G.; Cabrera, G.; Taboada, E.; Miranda, P. Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and <sup>13</sup>C cross polarization/mass angle spinning NMR. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93*, 1876–1885.
96. Yin, C. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel* **2011**, *90*, 1128–1132.
97. Florián Pulido, E. Y. Estudio de la retención de plomo (II), mercurio (II), cromo (VI) y cobre (II) con borra de café, Universidad Nacional de Colombia, 2011, p. 39.
98. Menéndez, J.; Illán, M.; León, C.; Radovic, L. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon* **1995**, *33*, 1655–1657.
99. Cortés, J.; Giraldo, L.; García, A.; García, C.; Moreno, J. Oxidación de un carbón activado comercial y caracterización del contenido de grupos ácidos superficiales. *Revista Colombiana de Química* **2008**, *37*, 55–66.
100. Bolio, G.; Valadez, A.; Veleza, L.; Andreeva, A. Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: Obtención y caracterización. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **2011**, *10*, 291–299.
101. Gonzalez, M.; Araújo, G.; Pelizaro, C.; Menezes, E.; Lemos, S.; de Sousa, G.; Nogueira, A. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *159*, 252–256.
102. El-Nesr, E.; Raafat, A.; Nasef, S.; Soliman, E.; Hegazy, E. Chitin and chitosan extracted from irradiated and non-irradiated shrimp wastes (Comparative analysis study). *Arab Journal of Nuclear Science and Applications* **2013**, *46*, 53–66.
103. Weng, C.; Lin, Y.; Tzeng, T. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *170*, 417–24.



104. Deliyanni, E.; Peleka, E.; Lazaridis, N. Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite. *Separation and Purification Technology* **2007**, *52*, 478–486.
105. Morán, J. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal-caracterización. In *2° Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*; Mar del Plata, 2008; pp. 1–6.
106. Saha, S.; Das, B.; Ray, P.; Pandey, S.; Goswami, K. Infrared spectra of raw and chemically modified pineapple leaf fiber (*Annanus comosus*). *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, *43*, 1885–1890.
107. Soejoko, D.; Tjia, M. Infrared spectroscopy and X ray diffraction study on the morphological variations of carbonate and phosphate compounds in giant prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) skeletons during its moulting period. *Journal of Materials Science* **2003**, *38*, 2087–2093.
108. Flores, J.; Leyva, R.; Mendoza, J.; Guerrero, R.; Aragón, A.; Labrada, G. Sorption mechanism of Cd(II) from water solution onto chicken eggshell. *Applied Surface Science* **2013**, 1–38.
109. Rehman, I.; Bonfield, W. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. *Journal of Materials Science. Materials in Medicine* **1997**, *8*, 1–4.
110. Elouear, Z.; Bouzid, J.; Boujelben, N.; Feki, M.; Jamoussi, F.; Montiel, A. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *156*, 412–20.
111. Miller, F.; Wilkins, C. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry* **1952**, *24*, 1253–1294.
112. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781–1788.
113. Zhou, D.; Zhang, L.; Guo, S. Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads. *Water Research* **2005**, *39*, 3755–3762.
114. Carrillo Navarrete, F. Caracterización estructural de fibras de lyocell y su comportamiento frente a procesos de degradación, Universidad Politécnica de Cataluña, 2002, pp. 51–80.
115. Han, R.; Ding, D.; Xu, Y.; Zou, W.; Wang, Y.; Li, Y.; Zou, L. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 2938–2946.

116. Yao, S.; Li, J.; Shi, Z. Phosphate ion removal from aqueous solution using an iron oxide-coated. *Adsorption Science & Technology* **2009**, *27*, 603–614.
117. Chatterjee, S.; Chatterjee, B.; Guha, A. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *299*, 146–152.
118. Piccin, J.; Vieira, M.; Gonçalves, J.; Dotto, G.; Pinto, L. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *Journal of Food Engineering* **2009**, *95*, 16–20.
119. Ho, Y.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* **1999**, *34*, 451–465.
120. Bhattacharyya, K.; Sarma, A.; Sarma, J. Adsorption of Cu(II) ions onto a cellulosic biosorbent, *Azadirachta indica* leaf powder: Application in water treatment. *Adsorption Science & Technology* **2010**, *28*, 869–883.
121. Akar, T.; Tosun, I.; Kaynak, Z.; Ozkara, E.; Yeni, O.; Sahin, E.; Akar, S. An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: dye biosorption potential of untreated olive pomace. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *166*, 1217–1225.
122. Gan, F.; Zhou, J.; Wang, H.; Du, C.; Chen, X. Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. *Water Research* **2009**, *43*, 2907–2915.
123. Adeyeye, E.; Adubiaro, H.; Awodola, O. Comparability of chemical composition and functional properties of shell and flesh of *Penaeus notabilis*. *Pakistan Journal of Nutrition* **2008**, *7*, 741–747.
124. Ortega, A.; Sacristán, J. Diseño y construcción de una columna de adsorción con sepiolita. Diseño y construcción de una columna de adsorción con atapulgita, Universidad Carlos III de Madrid. Escuela Politécnica Superior, 2011, p. 124.
125. Army, U. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science Technology* **2003**, *37*, 4449–4456.
126. Mustafa, S.; Zaman, M.; Khan, S. pH effect on phosphate sorption by crystalline  $\text{MnO}_2$ . *Journal of Colloid and interface Science* **2006**, *301*, 370–375.
127. Sokolova, T.; Alekseeva, S. Adsorption of sulfate ions by soils (A Review). *Eurasian Soil Science* **2008**, *41*, 140–148.